Über Darstellung

von

Piperylhydrazinen

auf elektrolytischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

H. Sollmann

Apotheker.

ACAD
LUDWIGS
KIEL

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1904.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0139

Einleitung.

Vielseitiger als alle anderen Naturkräfte steht die Elektrizität mit Allen in Verbindung. Ebenso leicht, wie der elektrische Strom Licht und Wärme, magnetische und mechanische Kräfte erzeugt, ebenso leicht bringt er auch chemische Wirkungen hervor. Der elektrische Strom fliesst dauernd nur durch eine ganz geschlossene Kette von Leitern. Diese sind zweierlei Art, Leiter erster und zweiter Klasse. Volta[1] zählte zu den ersten die festen Substanzen, während die Flüssigkeiten zur zweiten Ordnung gehörten. Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch. Man bezeichnet jetzt alle Körper, die durch die Stromleitung keine dauernde Veränderung erfahren — die Metalle, ferner Kohle, Selen — als Leiter erster Ordnung, während diejenigen, die eine chemische Umänderung erfahren, gleichviel ob sie fest oder flüssig sind, Leiter zweiter Ordnung genannt werden. Man nennt die Leiter dieser Klasse auch Elektrolyte, während man den Vorgang der Zersetzung des Leiters durch den Strom als Elektrolyse bezeichnet. Die Eintrittsstelle des positiven Stromes heisst Anode, die Austrittstelle Kathode. Dieselben werden dargestellt durch Platten oder Drähte aus Metall und kurzweg Elektroden genannt. Leitende Flüssigkeiten sind im allgemeinen die Lösungen von Säuren in Wasser oder Lösungen von Salzen. Lässt man eine

1) Ahrens, Elektrochemie 10.

Salzlösung elektrolysieren, so scheidet sich das Metall immer an der Kathode ab, während der Rest des Salzes, die Säure, oder Chlor, oder Sauerstoff, sich an der Anode abscheidet. Dieser Vorgang ist auch technisch von grosser Wichtigkeit, denn es gelingt auf diese Weise, die Metalle aus ihren Salzen in reinem Zustande auszuscheiden. Die beiden Bestandteile des Elektrolyten, in welche er durch den Strom zerlegt wird, nennt man seine Jonen und bezeichnet den an der Anode auftretenden als Anion, den anderen als Kation. Scheinbar findet die Zersetzung nur an den beiden Elektroden statt, da man in der Flüssigkeit oft keine Änderungen beobachtet. Eine Erklärung dafür bietet uns die Theorie der Lösungen von Clausius und Arrhenius,[1] nach der jedes zusammengesetzte Molekül aus zwei entgegengesetzt elektrischen Bestandteilen, dem positiven Metall und dem negativen Rest besteht. In der Lösung sind die Moleküle in fortwährender Bewegung. Dabei stossen sie an andere Moleküle und werden dadurch in ihre Bestandteile zertrümmert. Es gehen also fortwährend in der Flüssigkeit Trennungen und Wiedervereinigungen der Jonen vor sich. Solange kein Strom durch den Elektrolyten geschickt wird, verteilen sich seine Bestandteile in völlig gleichförmiger Weise durch die ganze Masse. Wird nun der Strom durchgeleitet, so wirkt derselbe auf die elektrischen Ladungen der Jonen in der Weise ein, dass die Kationen nach der einen Richtung, die Anionen nach der entgegengesetzten Richtung wandern. Im Innern der Flüssigkeit sind die positiven und negativen Jonen überall gleichmässig verteilt, so dass dieselbe unverändert erscheint. An den Elektroden findet jedoch eine Anhäufung der Jonen statt. Die positiven finden an der negativen Elektrode nicht genügend negative zur Wiedervereinigung und geben den Überschuss ab; ebenso verhalten sich die

1) S. R. Abegg, Die elektrolytische Dissoziationstheorie.

negativen Jonen. Daraus ist zu ersehen, dass nicht der Strom die Moleküle zersetzt, sordern dass dieselben schon zum grössten Teil zersetzt sind und der Strom nur eine bestimmte Bewegung dieser Teilchen hervorruft. Nicht immer werden die beiden Bestandteile der Elektrolyten an den Elektroden frei, sondern es bilden sich Produkte, welche durch chemische Einwirkung der Jonen auf die Flüssigkeit entstehen. Die elektrolytisch abgeschiedenen Bestandteile gehen sekundäre Prozesse ein. So wird Chlornatriumlösung in der Weise zersetzt, dass an der positiven Elektrode freies Chlor, an der negativen Natrium entsteht. Das Natrium aber wirkt im Moment seines Entstehens sofort auf das Wasser zersetzend und bildet Ätznatron und Wasserstoff, während das freie Chlor sich an der Platinelektrode mit $H + O$ bald zu $HClO$ oder $HClO_3$ verbindet. Namentlich der positive Bestandteil, das Anion, tritt fast immer in chemische Verbindung mit dem Elektrodenmetall oder mit der Flüssigkeit. Gerade diese sekundären Prozesse geben in der ersten Zeit die Veranlassung zu dem irrtümlichen Glauben, dass das Wasser durch den Strom in seine Bestandteile zerlegt wird, weil sich an der negativen Elektrode stets Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff entwickelt. Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass ganz reines Wasser den elektrischen Strom fast garnicht leitet. Man kam darauf, als man die beiden Bestandteile des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, in besonders konstruierten Apparaten getrennt auffangen und aus dem Verhältnis der beiden Gasvolumina die Zusammensetzung des Wassers ermitteln wollte. Dabei machten Nicholson und Carlisle, später Davy[1] die Wahrnehmung, dass sich in dem Wasser Säure und Alkali bildeten. Diese Bildung erklärte man sich mit der Zersetzung der Bestandteile der Zellen. Die lang-

1) Nicholson, J. nat. philos. 4 p. 275, 326.

jährigen Versuche haben ergeben, das ganz reines Wasser den Strom fast garnicht leitet, während ein geringer Zusatz von Säuren oder Salzen sein Leitungsvermögen erhöht. Dass in Wirklichkeit nicht das Wasser zerlegt wird, ist mit Sicherheit erst in neuerer Zeit erkannt und von Kohlrausch[1] bewiesen worden. Die Zerlegung geht nur vor sich, wenn das Wasser Säure oder Basen, oder Salze enthält. Dass das Resultat dasselbe ist, wie wenn Wasser direkt zerlegt würde, kommt daher, dass z. B. bei Gegenwart von H_2SO_4 diese durch den Strom einerseits in 2 H und andererseits in SO_4, das sogleich in SO_3 und O weiter zerfällt, zerlegt wird. SO_3 löst sich in H_2O sofort zu H_2SO_4, sodass die ursprüngliche H_2SO_4 regeneriert wird und H und O als solche, im Verhältnis ihrer Bestandteile im Wasser, in Freiheit gesetzt werden.

Die elektrolytischen Prozesse vollziehen sich nach dem Faraday'schen Gesetze, nach welchem durch denselben galvanischen Strom in allen elektrolysierten Flüssigkeiten in derselben Zeit äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt werden, wobei die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen. Die Erfolge, die durch die Elekrolyse erzielt worden sind, sind so grosse, dass sich im Laufe des vorigen Jahrhunderts eine eigene Wissenschaft gebildet hat, die Elektrochemie.

Die Anfänge in der Elektrolyse datieren vom Jahre 1800, wo Volta seine Säule zusammengesetzt hat. Nicholson und Carlisle machten zuerst auf die dabei eintretenden chemischen Erscheinungen aufmerksam. Carlisle bemerkte, als er einen Tropfen Wasser auf die obere Platte der Säule brachte, dass bei Berührung mit dem Draht sich um den Draht ein Gas entwickelte, welches den Geruch des Wasserstoffgases hatte. Daraufhin

1) Sitzungsber. d. preuss. Akad. der Wissensch. 1894. No. 16.

wurden von demselben, wie auch von vielen anderen lange Jahre hindurch Versuche gemacht, das Wasser zu zersetzen, wobei sie die Wahrnehmung machten, dass nicht das Wasser zersetzt wird und auch nicht den Strom leitet, sondern die in demselben fast stets vorhandene Säure bezw. Salze. Die grössten Erfolge auf dem Gebiete der Elektrochemie hatte in dieser Zeit Davy zu verzeichnen. Nach Erledigung der Wasserfrage wandte er sich sofort anderen Problemen zu. Er wies nach, dass als unlöslich geltende Körper durch den elektrischen Strom zersetzt werden; so erhielt er bei Anwendung von Gefässen aus Gyps Kalk und Schwefelsäure. Kurze Zeit darauf war es ihm gelungen, die bis dahin für Elemente gehaltenen Alkalien zu zerlegen. Die reinen Elemente taufte er Pottasium und Sodium, weil sie aus Pottasche und Soda entstanden. In diese Zeit fallen auch die Versuche, den Strom auf Metallsalzlösungen einwirken zu lassen. Dieselben waren von Erfolg begleitet und so lernte man auf diese Weise die wichtigsten Metalle wie Silber, Gold, Kupfer, Zink, Blei, Arsen, Eisen und viele andere aus ihren Lösungen abscheiden. Die Gewinnung der Erdalkalien gelang Davy durch Darstellung der betreffenden Amalgame, die direkte Gewinnung durch Elektrolyse glückte Bunsen und Matthiessen.[1] Davy versuchte auch die elektrolytische Zerlegung der Tonerde, Kieselerde, Beryllerde, doch mit wenig Erfolg. Wöhler zerlegte 1828 die Chloride der Alaunerde, Beryllerde mit Kalium und gewann dadurch das Aluminium und Beryllium.[2] Die Schwierigkeit, Aluminium aus dem Chloride in grösserer Menge herzustellen, lag in der Schwerschmelzbarkeit des Chloraluminiums. Bunsen löste die Schwierigkeit, indem er demselben Chlornatrium zumischte, wodurch er eine schon unter-

1) Journ. Chem. Soc. 8 p. 187; 28. Ann. Chem. 93 p. 155.
2) Ann. Phys. Chem. 11 p. 155.

halb 200° schmelzende Doppelverbindung erhielt. Von epochemachender Bedeutung wurde in neuester Zeit das Verfahren von Hèroult, welches gestattet, Aluminium durch Elektrolyse von Tonerde, die mit Kryolith gemischt ist, auf billigem Wege zu erhalten. Die Mischung wird durch den elektrischen Strom geschmolzen und es beginnt sofort die Abscheidung, wobei das Aluminium selbst die Kathode bildet. Die erste wichtige Anwendung in grösseren Massstaben fand die galvanische Metallabscheidung, in der 1839 von Jacobi und Spencer erfundenen Galvanoplastik. Sie stellt Überzüge von Metallen, wie Kupfer, Nickel, Silber, Gold auf einer leitenden Grundlage her, sodass sie sowohl zum Vernickeln, Versilbern u. s. w. von anderen, weniger luftbeständigen Metallen, wie auch zur Reproduktion von Kupferplatten oder plastischen Kunstgegenständen angewendet werden kann. Als Gramme 1872 die erste Dynamo-elektrische Maschine hergestellt hatte, wodurch es möglich wurde, über die elektrische Kraft in beliebiger Menge zu verfügen, hat sich auch die Galvanoplastik zu einer blühenden Industrie entwickelt. Nunmehr wurde die Elektrochemie auch in den Grossbetrieb eingestellt zur Gewinnung ganz reiner Metalle aus hüttenmännisch gewonnenen, zusammengesetzten Produkten oder aus sonstigen Verbindungen. Mit vollem Erfolg ist so die Darstellung von Kupfer, Gold, Aluminium u. s. w. in Angriff genommen worden. In diese Zeit fallen auch die ersten Versuche, die Wärmewirkung des elektrischen Stromes zum Schmelzen von Metallen zu benutzen. Ein weiteres Feld für die Elektrochemie eröffnete sich in der Herstellung wertvollerer chemischer Verbindungen aus minder wertvollen. Das Verfahren wird im wesentlichen angewendet bei der Erzeugung von Soda, von Chlorverbindungen, Ätzkali und Ätznatron aus Kochsalz oder Chlorkalium. Noch auf manchem anderen

Felde finden wir den elektrischen Strom heute tätig. Zu erwähnen ist besonders die elektrische Darstellung des Ozons, der Superoxyde, der Carbide, ferner das elektrische Bleichverfahren von Hermite, die Methoden zur Reinigung von Abwässern, die Anwendung in der Gerberei, in den Gährungsindustrien, beim Impägnieren von Holz, ja selbst bei der Bereitung von Butter und Fetten.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie, die dem galvanischen Strom ein noch weit grösseres Arbeitsfeld eröffnet, sind die Erfolge bisher noch nicht so glänzend, und von so grosser praktischer Bedeutung geworden. Dies beruht zum Teil darauf, dass es sehr schwer ist, die Reaktionen in richtigen Grenzen zu halten und Nebenwirkungen auszuschliessen, andererseits an dem Mangel genügend haltbarer Apparatur und den noch zu hohen Kosten für den Strom. Im allgemeinen erweisen sich alle festen organischen Körper als Nichtleiter der Elektrizität, während im flüssigen Zustande alle Kohlenwasserstoffe, sowie deren Halogen und Cyanderivate den Strom nicht leiten, dagegen die Alkohole, Säuren, deren Anhydide, ferner Aldehyde, Ketone, Phenole, Chinon und Alkoholbasen sowie deren Haloidderivate sich als Leiter erwiesen. Bereits 1859 stellte Berthelot[1] den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Acetylen aus den Elementen her, indem er zwischen Kohlespitzen den Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen liess. Die Elektrolyse des Alkohols ergab, dass derselbe, ebenso wie Wasser, den Strom umso schlechter leitet, je reiner er ist. Absoluter Alkohol blieb fast unverändert, während mit Wasser ober Säure verdünnter Alkohol gespalten wurde in Aldehyd, Äthylschwefelsäure, Wasserstoff u. s. w. Interessanter erwies sich die Elektrolyse der Säuren, speziell der Fettsäuren. Eine

1) Ann. chem. phys. IV 13 p. 143.

konzentrierte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natrium lieferte unter Einwirkung des Stromes an der Kathode Wasserstoff, da das Natrium auf das Wasser zersetzend einwirkte, während an der Anode ein Gemenge von Kohlendioxyd und Äthylen sich gebildet hatte. Fumarsaures Natrium lieferte am positiven Pol Acetylen und Kohlensäure, am negativen Bernsteinsäure nach der Gleichung.

$$C_4 H_2 Na_2 O_4 + H_2O = C_2 H_2 + 2\,CO_2 + Na_2O + H_2$$

Fumarsaures Natrium.

$$C_4 H_2 Na_2 O_4 + H_2 = C_4 H_4 Na_2 O_4$$

Bernsteinsaures Natrium.

In ähnlicher Weise entsteht aus einer konzentrierten Kaliumacetatlösung, Äther, Kohlendioxyd und Methylacetat. Setzt man substituierte Säuren der Einwirkung des Stromes aus, so wird der Säurerest selbst bei hoher Konzentration der Säure oxydiert; so liefern α-Oxysäuren hierbei Aldehyde oder Ketone. Glykolsäure ergab Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd und dioxyd; Milchsäure dem entsprechend Acetaldehyd.

Ein zweifellos grosses Feld für seine Wirksamkeit findet der galvanische Strom in der Farbenchemie. Göppelsr; eder führte Anthrachinon in Alizarin und Purpurin über und letzteres wieder in Anthrachinon zurück. Ferner liess er den Strom auf die mit Lösungen der Elektrolyten getränkten, zu bleichenden oder zu färbenden, vegetabilischen oder animalischen Textilfasern, auf Baumwolle, Leinen und Seidenzeuge, auf Papier einwirken und verwendete so die Elektrolyse zum Bleichen und Färben. Von grosser Wichtigkeit ist ferner die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe und Nitrosäuren. Aus Nitrobenzol entsteht Anilin; jedoch geht der Vorgang nicht so glatt vor sich, vielmehr haben Häussermann und Elbs je nach den Bedingungen Azoxybenzol, Azobenzol,

Hydrazobenzol, Benzidin und Anilin erhalten.[1] Gattermann erhielt bei der Elektrolyse von in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Nitrokörpern nicht nur die betreffenden Amidoverbindungen, sondern es wurde gleichzeitig das zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom zu Hydroxyl, sodass p-Amidophenol erhalten wurde. Die ganze Reaktion ging an der Kathode vor sich, sie kommt dadurch zustande, dass sich zunächst Phenylhydroxylamin bildet, welches sofort zu Amidophenol umgelagert wird.[2] Bei der Elektrolyse von Phenol erzielte Drechsel[3] eine grosse Reihe von Produkten, die eine ähnliche Spaltung zeigten, wie sie sich im Organismus vollzieht. Selbst die Alkaloide wurden elektrolytisch gewonnen. Lassaigne sandte den Strom durch Wasser, in dem Opium fein verteilt war. Er erhielt weisse Flocken am negativen Pol, die sich als Morphin erwiesen. Auch die Pyridine und Chinoline sind dem elektrischen Strom ausgesetzt worden. Beide Basen lassen sich nach F. B. Ahrens elektrolytisch reduzieren, wodurch Piperidinbasen, Di- und Tetrahydrochinoline entstehen. Von besonderem Interesse ist die Elektrolyse von Nitrosopiperidinen, die an der Anode zu Fettdiaminen, an der Kathode zu Piperylhydrazinen und Piperidinbasen führt. Einige solcher Nitroverbindungen sind vom Verfasser elektrolysiert und die daraus erhaltenen Hydrazine näher untersucht worden.

Vorher möge es mir noch gestattet sein, über die Gewinnung der Pyridinbasen einiges vorauszuschicken. Dieselben sind ein Destillationsprodukt der Steinkohlen und bituminösen Schiefer. Bei der Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen hinterblieb ein früher lästiges Nebenprodukt, der Teer. Jahrzehnte hindurch

1) Ahrens, Elektrochemie, 1903, p. 600.
2) B. 26, 1844, 2810, 27, 1927, 29, 3040.
3) Drechsel, Journ. pr. Chem. 29 p. 229 u. 38 p. 65.

wusste man nichts mit der immer mehr anwachsenden Menge Teer anzufangen, bis man schliesslich gezwungen wurde, demselben einige Aufmerksamkeit zu schenken. Die Verwendung als Brennmaterial erwies sich nicht als praktisch; man fand jedoch, dass im Teer eine Menge flüchtiger Bestandteile enthalten waren, die man daraus abdestillierte. A. W. Hofmann fand 1845 in dem flüssigen Destillat Benzol, welches 1847 zuerst von Mansfield rein dargestellt wurde. Als im Jahre 1856 Perkin den ersten Anilinfarbstoff (Perkins Mauveïn) entdeckte, gewann die Teerdestillation einen plötzlichen Aufschwung. Mit treffenden Worten schildert Heinrich Caro[1] das weite Gebiet der Anwendungen, das sich die Teerpräparate erobert haben, indem er sagt: „Hier der Steinkohlenteer — einst ein lästiges Abfallprodukt — dort seine Derivate, das Heer der aromatischen Verbindungen mit ihren zahllosen und täglich sich mehrenden Anwendungen in der Wissenschaft, der Kunst und den Gewerben, unentbehrliches Hilfsmittel in der Hand des chemischen Forschers, des Physiologen, des Bakteriologen, des Arztes, dienstbar den vielgestaltigen Bedürfnissen der Färberei, der Malerei, des Lichtdrucks, der Sprengtechnik; neben dem künstlichen Farbstoff das synthetische, fiebervertreibende Heilmittel, das Aroma der Pflanzenwelt und des Moschus, Genussmittel hundertmal süsser als der Zucker, Explosivstoffe von verheerender Wirkung".

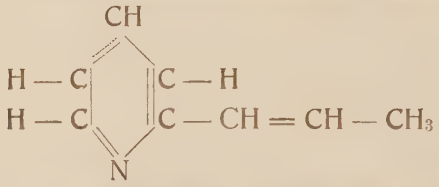
Nunmehr reichte der in den Gasanstalten erzeugte Teer für die Teerprodukten-Industrie nicht mehr aus. Bei der Erzeugung des Teeres kam es sehr darauf an, ob derselbe bei höherer oder niederer Temperatur gewonnen wurde. Versuche mit derselben Kohle ergaben bei langsamer Erhitzung bis zur Rotglut folgende Bestandteile: Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin und Kreosot; bei rascher Destillation aus einer glühenden

1) Ber. 1892, 955.

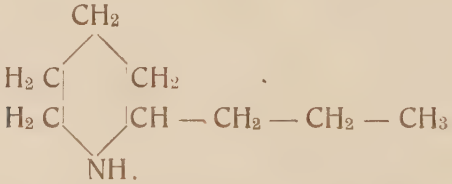
Retorte erhielt man Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthrazen und viel Kreosot. Ihrem chemischen Charakter nach kann man die Bestandteile des Teeres in indifferente, saure und basische einteilen. Von letzteren kommt in relativ geringerer Quantität Anilin vor, in etwas grösserer Menge dagegen Pyridin und Chinolinbasen.[1] Die Entstehung der Pyridinbasen kann auf das Vorhandensein tierischer Überreste in der Kohle zurückgeführt werden, da bei der trockenen Destillation sich Zersetzungsprodukte des Fettes bilden, wie z. B. Acrolein oder entsprechende Aldehyde, die mit dem aus der Leim- und Knorpelsubstanz sich bildenden Ammoniak in Pyridinbasen übergehen. Bisher ist nur ein kleiner Teil der im Steinkohlenteer enthaltenen Basen erhalten worden, die sich infolge gleichartiger physikalischer und chemischer Eigenschaften sehr schwer isolieren lassen. Auffallend ist es, dass im Steinkohlenteer hauptsächlich Methylverbindungen vorzukommen scheinen. Unter den Methylverbindungen des Pyridins finden wir wieder hauptsächlich α und γ-Verbindungen, dagegen β-Substitutionsprodukte nur in kleinen Mengen. Man wird dadurch auf die Vermutung gebracht, dass sich ähnliche Prozesse im Destillationsofen abspielten, wie man sie aus der Synthese von Pyridinhomologen kennt, bei der aus Jodalkylpyridinen bei hoher Temperatur auch nur α und γ-Substitute entstehen. Die Reindarstellung der Basen durch wiederholte Fraktionierung ist nicht zu erzielen, da verschiedene Basen annähernd denselben Siedepunkt besitzen. Dieselbe geschieht entweder, wie in vorliegender Abhandlung durch Darstellung der Quecksilberdoppelsalze, die sich durch verschiedenen Schmelzpunkt charakterisieren, und Abscheidung der Basen aus diesen, oder durch synthetische Darstellung. Diese letztere gewinnt bei der Darstellung der Pyridinbasen immer mehr die Oberhand, da sie

1) Schulz, Chemie des Steinkohlenteeres, 1886.

sich einerseits einer grossen Reaktionsfähigkeit erfreut, andererseits auch rascher zum Ziele führt. Von den bereits zahlreichen Methoden möchte ich speziell die von Ladenburg angewandte hervorheben, welche auf der Kondensation von Aldehyden mit α-Basen beruht. Durch Erhitzen von Paraldehyd mit α-Picolin im zugeschmolzenen Rohre auf 250—260° erhielt er das α-Allylpyridin, dem folgende Konstitution zukommt:



Durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf dieses Präparat stellte er, indem durch Anlagerung von 8 Atomen H einerseits der Kern reduziert, andererseits in der Seitenkette die doppelte Bindung aufgehoben wurde, das α-Propylpiperidin dar, das sich identisch mit inaktivem Coniin erwies.

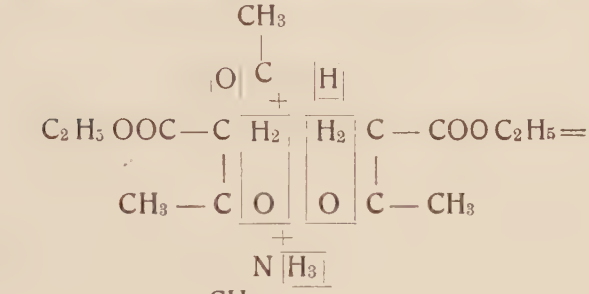


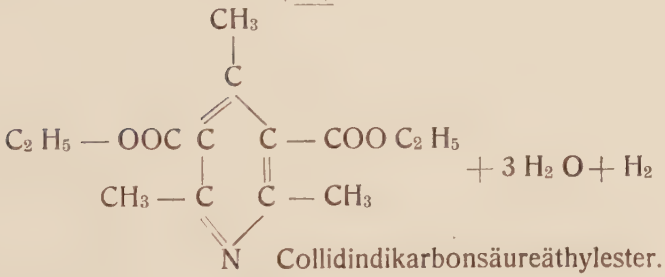
Eine der modifikationsfähigsten Pyridinsynthesen ist auch die von Hantzsch angewandte Reaktion, die Kondensation von β-Diketoverbindungen mit Aldehyden und Ammoniak.[1] So erhielt er aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak beim Erwärmen Dihydrocollidindicarbonsäureester, d. i. ein zwiefach hydrierter Trimethylpyridindicarbonsäureaethylester.

$$2\,CH_3CO\,.\,CH_2COOR + CH_3CHO + NH_3 = C_5N(H_2)(CH_3)_3(COOR)_2 + 3\,H_2O.$$

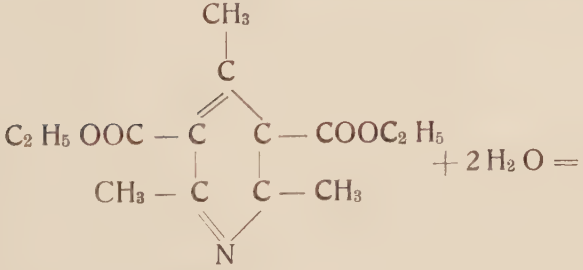
1) Ann. 215, 1.

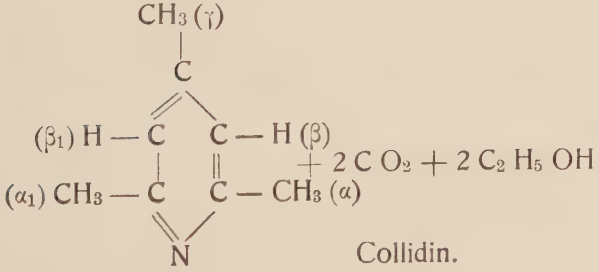
Durch Einwirkung von salpetriger Säure verliert dieser die zwei H-Atome und geht in Collidindicarbonsäure über, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung Collidin entsteht. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen.





Collidindikarbonsäureäthylester.





Collidin.

Durch eingehende Untersuchungen haben Hautzsch und Epstein den sicheren Nachweis erbracht, dass den bei dieser Reaktion entstehenden Pyridinbasen eine symmetrische Struktur zukommt, und dass die aus dem Acetessigester stammenden Methylgruppen die $\alpha\alpha$-Stellung, das aus dem Aldehyd stammende Radikal die γ-Stellung einnehmen müssen.[1]

Über die Konstitution des Pyridins hat zuerst Körner[2] eine bestimmte Ansicht ausgesprochen, indem er die Kekulé'sche Benzolformel auch auf das Pyridin anwandte; es fasste das Pyridin als einen Benzolring auf, dessen eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist. Dewar stellte auf Grund dieser Forschung etwa ein Jahr später dieselbe Formel auf.[3]

Für die Richtigkeit dieser Anschauung sprechen unter anderem folgende Gründe:

1. Die Entstehung der Chinolinsäure aus dem Chinolin durch Zerstörung des Benzolkerns, im Verein mit den die Konstitution des Chinolin erweisenden Tatsachen.[3]
2. Die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen des Pyridins mit Jodalkyl.[4]
3. Die Synthese des Piperidins aus Pentamethylendiamin, welches aus Trimethylencyanid durch Reduktion erhalten wurde.[5]

1) B. 17, 1521, B. 18, 1745.
2) Jahresberichte 1871, 754.
3) B. 12, 647.
4) B. 16, 2062.
5) B. 18, 2956.

Experimenteller Teil.

Der experimentelle Teil zerfällt in die Darstellung der reinen Pyridinbasen und der aus diesen durch Reduktion der Nitrosoverbindungen gewonnenen Hydrazine. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der reinen Basen diente ein Kilo einer Fraktion Teerbasen, die zwischen 138—145° überging und aus der chemischen Fabrik in Erkner bezogen wurde; ferner eine Fraktion 160–180°, die aus Steinkohlenteer gewonnen war, der dem oberschlesischen Industriegebiet entstammte. Beide Fraktionen waren Gemische verschiedener Basen, die auf folgende Weise isoliert wurden.

Die Fraktion 138—145° wurde erst mit Salzsäure neutralisiert, und zwar waren für 500 g Fraktion ungefähr 200 g (Cor. 196,2 g) Salzsäure nötig. Dies entspricht ungefähr 500 g officineller Säure, da dieselbe nur 40 % ist. Die gesamte salzsaure Base = 1400 g ergab demnach eine Flüssigkeitsmenge von 2 Kilo, Beim Neutralisieren der Basen entwickelten sich starke dicke Nebel und die Flüssigkeit erwärmte sich so stark, dass der Prozess unter jedesmaliger Abkühlung vor dem erneuten Zusatz von Säure und unter Anwendung eines Rückflusskühlers vorgenommen werden musste, um einen allzu grossen Verlust an Base zu vermeiden. Die anfangs helle Flüssigkeit nahm beim Stehen an der Luft bald eine rosarote Färbung an, die nach längerer Zeit ins dunkelrote überging. Diese salzsaure Base wurde einer gesättigten Quecksilberchloridlösung zugesetzt und zwar wurde die Base erst

mit einem Molekül $HgCl_2$, dann mit anderthalb, zuletzt mit 2 Molekülen behandelt. Auf den vierten Teil der Lösung, die hauptsächlich Basen der Lutidin- und Picolinreihe enthielt, waren 729 g $HgCl_2$ erforderlich für ein Molekül. Die Quecksilberdoppelsalze dieser Basen sind bereits bekannt und so ist auf diese Weise eine Trennung der einzelnen Basen ermöglicht. Es schied sich nach ungefähr 12 Stunden eine Salzmenge ab, die abgesaugt wurde, während die Flüssigkeit eingedampft wurde auf den vierten Teil. Die nach dem Abkühlen gebildeten Krystalle wurden mit der Hauptmenge weiter verarbeitet, während die Flüssigkeit mit einem halben Molekül $HgCl_2 = 365$ g weiter behandelt wurde. Inzwischen wurde das Salzgemenge in stark salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, wobei sich ein rötliches Öl abschied, von welchem die Flüssigkeit abgegossen wurde und das alsbald zu einem festen Kuchen erstarrte. Aus der Flüssigkeit erhielt ich zuerst Blätter, dann lange, derbe Nadeln, die beide bei 185—186° schmolzen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ungefähr 40° krystallisierten lange, seidenartige, dünne Nadeln aus, die bei 115° schmolzen, zum Teil auch kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 128—130°. Das beim Umkrystallisieren entstandene und festgewordene Öl wurde in heissem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst und wieder die Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen von den entstandenen Krystallen abgegossen. Die Hauptmenge des Salzes bestand aus derben Krystallen vom Schmelzpunkt 185—188°, während ein geringer Teil aus nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 128° bestand. Ausserdem konnte man noch verschiedene, jedoch unbedeutende Mengen anderer Krystallformen von ebenso abweichendem Schmelzpunkt isolieren, die infolge ihrer geringen Ausbeute nicht weiter untersucht worden sind. Die aus der mit $1^1/_2$ Molekülen $HgCl_2$ behandelten Flüssigkeit

abgeschiedenen Krystalle wurden wieder umkrystallisiert und bildeten in der Hauptmenge feine Nadeln, die bei 128° schmolzen. Die Flüssigkeit wurde jetzt nicht angesäuert. Nach dem Eindampfen und Abkühlen der Flüssigkeit bildeten sich etwas gelblich gefärbte, ganz kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 145—146°. Beim Umkrystallisieren des Salzes schied sich wieder ein rötliches Öl ab, welches gesondert aufgelöst wurde und Krystalle vom Schmelzpunkt 128—130° lieferte. In geringer Ausbeute wurden dicke, stark gezähnte Blätter, die zu Krystalldrusen zusammengewachsen waren, gefunden, die bei 135° zum Schmelzen kamen. Die eingedampfte Flüssigkeit dieser Fraktion wurde nochmals mit einem halben Molekül $HgCl_2$ behandelt und liess Krystalle sich abscheiden, die nach dem Umkrystallisieren sich derb am Boden festsetzten und bei 186° schmolzen, während sich oberhalb dieser Krystalle Nadeln ausschieden, die bei 128° schmolzen. Das Öl, das sich hierbei wieder gebildet hat, wurde nach dem Auflösen in Wasser in Krystallen vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten, nachdem einige geringe Mengen anderer Krystallformen durch allmähliges Abkühlen und Abgiessen der Flüssigkeit getrennt worden waren. Die aus der Mischung der Base mit 2 Molekülen Sublimatlösung von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, wobei sich ein feines Krystallmehl abschied, welches umkrystallisiert wurde, jedoch aus Mengen verschiedener Krystallformen bestand, deren Abscheidung und Trennung infolge ihrer geringen Ausbeute nicht lohnenswert erschien. Auf diese Weise wurden aus der Fraktion 138—145° in der Hauptmenge Salze vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten, während in geringerer Ausbeute Krystalle vom Schmelzpunkt 128—129° und ganz unbedeutend Krystalle vom Schmelzpunkt 145—146° erhalten wurden. — Ein

zweiter Teil der Base wurde demselben Prozess unterworfen. Die Abscheidung und Trennung der verschiedenen Krystallformen, sowie das jedesmalige Verdampfen der grossen Flüssigkeitsmengen nehmen sehr viel Zeit in Anspruch und wurde die zweite Hälfte der salzsauren Base einer anderen Behandlung unterworfen, die weit schneller zum Ziele führte. Ladenburg stellte fest, dass sich salzsaures Lutidin aus diesem Basengemisch beim Eindampfen auf dem Wasserbade krystallinisch ausscheidet, während sich salzsaures γ- und β-Picolin nicht abscheidet, sondern sirupartig zurückbleibt. Auf diese Weise erhält man ein ziemlich reines Lutidin und der sirupartige Teil enthält nur noch die beiden anderen Basen in grösserer Menge. Es bildet sich nach dem Eindampfen bis fast zur Trockne ein rötlicher Kuchen, welcher noch heiss abgesaugt und wenig mit kaltem Alkohol nachgespült wird. Es hinterbleibt ein fast weisses Salz, welches ziemlich rein ist, und sich durch die Analyse als Lutidin-Chlorhydrat erweist. Die abgesaugte Flüssigkeit lässt man einige Zeit sich absetzen, wobei sich am Boden noch ein Teil des Lutidins ausscheidet. Das feste Lutidin-Chlorhydrat hatte ein Gewicht von 200 g, während der sirupartige Teil, der die konzentrierten salzsauren Basen enthielt, 520 g wog. Die Flüssigkeit wird abgegossen und sofort mit 2 Molekülen $HgCl_2$ behandelt. Es schied sich aus der Flüssigkeit ein Salzgemenge aus, welches ziemlich schwer von einander zu trennen war. In der Hauptmenge enthielt es Salze vom Schmelzpunkt 128—130°, während Nadeln von 145—146° nur in geringer Ausbeute zu erhalten waren. Die Trennung der Salze nach der ersten Methode geht leichter vor sich und erhält man dieselben auch bedeutend reiner, während die Trennung nach der zweiten Methode nur für die Isolierung des Lutidins von rascherem Erfolg begleitet ist. Die Salzmengen

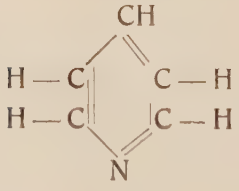
wurden gesammelt nach ihrem verschiedenen Schmelzpunkt und in Portionen von 50 g aufgelöst. Der Lösung wurde durch einen Tropftrichter Kalilauge zugesetzt, wodurch das Salz unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zerlegt und die Base frei wurde. Diese wurde durch Wasserdampf übergetrieben, das Destillat schwach angesäuert und auf ein geringes Volumen eingedampft. Mit Kali wurde alsdann die Base abgeschieden und getrocknet. Die Destillation wurde solange unterhalten, als das Destillat noch Fehling'sche Lösung reduzierte. Die bei 185° schmelzenden Krystalle lieferten eine Base, die bei 142—145° überging. Aus dem nach der zweiten Methode hergestellten Lutidin-Chlorhydrat kann die Base sofort, auch ohne Distillation, durch Kalilauge abgeschieden und getrocknet werden. Dieselbe stellt eine helle, stark pyridinartig riechende Flüssigkeit dar, die sich an der Luft nicht verändert, mit Alkohol, Äther, auch Wasser mischbar ist und mit Salzsäure dichte Nebel bildet. Auf Zusatz von salzsaurer Base zu 10 % Platinchloridlösung scheidet sich alsbald ein hellgelbes Salz aus, welches bei 208° schmilzt. Dadurch war die Base des ersten Quecksilberdoppelsalzes als α α-Lutidin identifiziert. — Die bei 128° schmelzenden Krystalle ergaben eine Base vom Siedepunkt 142,5 bis 144°. Dieselbe besitzt ähnliche Eigenschaften, wie das oben erwähnte Lutidin, hat jedoch einen angenehmeren, nicht so scharfen Geruch. Das Platindoppelsalz dieser Base schmilzt bei 235--238°. Die Base erwies sich demnach als γ-Picolin.

Die aus dem Salz 145—146° gewonnene Base ging konstant bei 144—145° über und zeichnete sich durch einen süsslichen Geruch aus. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 223—224°. Die Base stellte das β-Picolin dar, dessen Ausbeute leider nur sehr gering war.

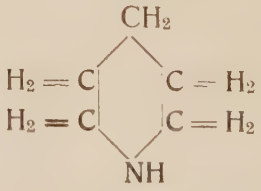
Die Fraktion 160—180° war in gleicher Weise mit gesättigter Sublimatlösung behandelt worden und bildete Doppelsalze, von denen hauptsächlich zwei Salze weiter verarbeitet wurden. Das eine bildete grosse gezackte Tafeln und lange Prismen, die bei 155° schmolzen, während das andere rhombische Tafeln bildete, die bei 168—169° schmolzen. Aus diesen Salzen wurden wieder mit Kali die Basen abgeschieden und getrocknet. Die erstere siedet bei 171—172°, ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser sehr wenig löslich, riecht stark aromatisch und bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches bei 217° schmilzt. Diese Eigenschaften kommen dem symmetrischen Trimethylpyridin zu. -- Das zweite Salz stellte das Aldehydcollidin dar. Die Ausbeute war sehr gering und wurde die Darstellung dieser Base auf syntetischem Wege vorgenommen. Dieselbe hat einen durchdringenden Geruch und ist in Wasser sehr wenig löslich. Die beiden letzten Basen wurden mir in reinem Zustand zur Verfügung gestellt.

Die erhaltenen Basen wurden nunmehr der Reduktion unterworfen und zwar geschah dies nach einer von Ladenburg eingeführten Methode.[1] Derselbe erhitzte eine Mischung von 20 g Pyridin, 150 g Alkohol und 75 gr Natrium auf dem Wasserbade so lange, bis alles Natrium aufgelöst war, eventuell unter erneutem Zusatz von heissem Alkohol. Bei diesem Prozess bildet sich Natriumalkoholat, während der frei werdende Wasserstoff sich an das Pyridin anlagert unter Bildung von Piperidin.

$$C_5H_5N + C_2H_5OH + Na = C_5H_{11}N + C_2H_5ONa.$$



Pyridin



Piperidin

Nach dem Auflösen des Natriums in der Flüssigkeit wurde aus doppelwandiger Kupferblase destilliert, das Destillet neutralisiert, eingedampft und die Base mit Kali abgeschieden.

Die Ausbeute nach dieser Methode ist sehr gering, deshalb wurde dieselbe etwas geändert, wodurch das Resultat sich bedeutend günstiger stellte. 10 g Base wurden in ca. 600 g wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Metallisches Natrium wurde vorher in längliche Stücke geschnitten, unter Äther getrocknet und durch ein (γ) Rohr in kleinen Portionen zugetan. Die Entwickelung war anfangs äusserst lebhaft, deshalb empfahl es sich, den Siedekolben mit 2 grossen Liebig'schen Kühlern zu verbinden, um ein Verflüchtigen der Base nach Möglichkeit zu vermeiden. Ebenso ist es von grossem Vorteil, die Natriumstücke möglichst rasch hineinzuwerfen. Zur vollständigen Reduktion der Base empfiehlt es sich, das Fünffache der theoretisch berechneten Mengen an Natrium zu verwenden.

Nach dem Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit wurde letztere mit Wasser verdünnt und die Base zuerst auf dem Wasserbade, alsdann über freiem Feuer abdestilliert. Das Destillat wurde schwach angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Daraus wurde sofort mit Natriumnitrit die Nitrosoverbindung gewonnen. In reinem Zustande stellen die Piperidine folgende Verbindungen dar.

Das αα-Lupetidin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch. Es ist in jedem Verhältnis im Wasser, Alkohol und Äther löslich und bildet mit Salzsäure starke Nebel. Es siedet bei 126—130°.

Das β-Pipecolin bildet eine farblose Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, die bei 124—126° siedet und in allen Lösungsmitteln sich leicht löst.

Das γ-Pipecolin bildet eine farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch, löst sich leicht in Wasser und siedet bei 126,5 - 129°.

Das Trimethylpiperidin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 145—146° siedet, sich weniger leicht in Wasser löst und einen intensiven pyridinähnlichen Geruch hat.

Das Aldehydcopellidin bildet eine farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die stark ammoniakalischen Geruch besitzt, in Wasser sehr schwer löslich ist und bei 162—164° siedet.

Diese Piperidine wurden in folgender Weise weiter behandelt. Ein Teil Piperidin wurde in Wasser gelöst, eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol und mit drei Teilen 30 % Schwefelsäure versetzt. Dieser schwefelsauren Lösung wurden zwei Teile gesättigter Natriumnitritlösung langsam unter stetem Abkühlen hinzugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich unter Entwicklung von Stickoxydgasen und an der Oberfläche schied sich ein rotbraunes Öl ab; gegen Schluss der Reaktion wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas erwärmt, wodurch eine Klärung und vollständige Abscheidung des Öls erzielt wurde. Die ölige Flüssigkeit wurde mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Gewöhnlich erhält man bei diesen Operationen soviel an Nitrosoverbindung, als man Base angewendet hat. Die Nitrosoverbindungen bilden intensiv riechende Flüssigkeiten von öliger Konsistenz und dunkelroter bis brauner Farbe, sind in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, Äther und konzentrierten Säuren.

Die Reduktion der Nitrosoverbindungen geschah nicht nach den allgemein üblichen Methoden, sondern nach einem Verfahren von F. B. Ahrens[1] auf elektrolytischem Wege. Der erste Versuch wurde nach der

1) Zeitschr. f. Elektrochemie, 95/96, Heft 26.

in der Zeitschrift angeführten Methode mit Nitrosolupetidin ausgeführt. Dieses wurde in der zwanzigfachen Menge 10% Schwefelsäure gelöst unter Zusatz von etwas Alkohol. Als Kathodenraum diente ein Tonkasten von ca. 300 ccm Inhalt, der in einer Glaswanne von doppelter Grösse sich befand und gleichfalls von 10% Schwefelsäure umspült wurde. Als Kathode diente eine Bleiplatte, während als Anoden zwei Platinbleche zu beiden Seiten der Kathode angeordnet waren. Es wurde nunmehr mit einer Stromdichte von 4—4,5 Amp. und einer Spannung von 5 Volt solange elektrolysiert, bis an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen war. Um eine schnellere und energische Reduktion zu erzielen, wurde in die Kathodenflüssigkeit ein mässiger Kohlensäurestrom als Rührwerk eingeleitet. Die Temperatur im Kathodenraum betrug anfangs 20° und stieg während des Versuches auf 40°. Die Reduktion dauerte ungefähr 2 Stunden. Die Flüssigkeit, die nach der Reduktion bedeutend heller geworden war, wurde nunmehr mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, um die nicht vollständig reduzierte Nitrosoverbindung wieder zu gewinnen. Die stark saure Flüssigkeit wurde durch festes Kali unter Abkühlung alkalisch gemacht und die frei gewordene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das äusserst scharf riechende, alkalische Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und auf ein geringes Quantum eingedampft. Aus dieser konzentrierten Flüssigkeit wurde durch festes Kali die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen, getrocknet und alsdann der Äther wieder abdestilliert. Es hinterblieb eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit, die hauptsächlich aus dem betreffenden Piperylhydrazin bestand, während in geringer Menge auch Piperidin und Ammoniak vorhanden waren, welche beide durch Fraktionieren entfernt wurden. Das End-

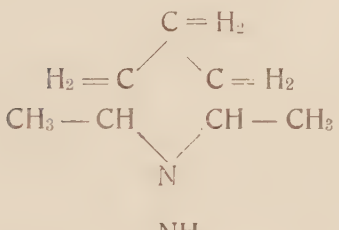
resultat war kein sehr erfreuliches, was wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen war, dass die Nitrosoverbindung in der verdünnten Säure nicht ganz löste. Obwohl erfahrungsgemäss 30% Säure sich zur Elektrolyse am besten eignet, musste für vorliegende Fälle die Säure noch stärker konzentriert werden, da eine vollständige Lösung der Nitrosoverbindung erst mit 50% Säure erzielt worden ist. Es schied sich aus diesen Lösungen nach einiger Zeit an der Oberfläche eine harzige Masse ab, welche vor dem Gebrauch der Lösung abfiltriert wurde.

Bei den jetzigen Versuchen wurde auch die Apparatur einer Änderung unterworfen. Die filtrierte Lösung wurde in eine runde Tonzelle gegossen, die ihrerseits in einem Becherglas mit 50% Schwefelsäure stand. Als Kathode diente eine gerollte Bleiplatte von 8×9 cm Durchmesser, während als Anode ein Platinblech von 5×5 cm Durchmesser benutzt wurde. Um während der Elektrolyse die Temperatur der Flüssigkeit möglichst niedrig zu halten, wurde dieselbe vor dem Versuch auf ungefähr 10° abgekühlt; während des Versuches wurde die Flüssigkeit stetig gekühlt, indem in die Tonzelle eine gebogene Glasröhre gelegt wurde, durch die andauernd kaltes Wasser geleitet wurde. Die Temperatur hielt sich während des ganzen Vorganges ziemlich konstant, nur gegen das Ende der Reaktion hin stieg das Thermometer um ungefähr 5°. Es wurde bei einer Stromdichte von 2,5—3 Amp. und einer Spannung von 4 Volt elektrolysiert. Nach Verlauf von 2 Stunden konnte man an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung wahrnehmen. Eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser geschüttelt, hatte sich klar ohne Ölabscheidung gelöst und war dadurch der Beweis erbracht, dass die Nitrosoverbindung ganz reduziert war. Der Inhalt der Zelle wurde wieder in ein Becherglas gegossen und dieselbe, sowie die

Kathode gut abgespült. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und destilliert. Das Destillat wurde neutralisiert, eingedampft, die Base abgeschieden, getrocknet, abdestilliert und alsdann nochmals fraktioniert. So wurden Flüssigkeiten erhalten, die zum grössten Teil aus dem entsprechenden Hydrazin bestanden und deren Eigenschaften im folgenden näher erörtert werden sollen.

$\alpha\alpha_1$ Dimethylpiperylhydrazin.

$C_7H_{14}N-NH_2$



Nach der oben beschriebenen Methode wurde das $\alpha\alpha_1$ Lutidin mittelst Natrium in alkoholischer Lösung in das betreffende Lupetidin und dieses durch Natriumnitrit in saurer Lösung in die entsprechende Nitrosoverbindung verwandelt. 10 gr Base ergaben 10 gr trockene Nitrosoverbindung. Diese wurde in der Tonzelle der Elektrolyse unterworfen. Das Destillat der alsdann alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde eingedampft, getrocknet und nunmehr für sich destilliert. Der bis 100° übergehende Teil wurde nicht aufgefangen. Von da ab stieg das Thermometer rasch bis 150° und es destillierte eine wässrige Flüssigkeit über, die stark nach Ammoniak roch. Zwischen 150—180° ging eine dickere, weisse Flüssigkeit über, die gesondert aufgefangen wurde und ungefähr zwei Drittel der angewandten Substanz ergab. Diese wurde abermals

fraktioniert, wobei zwischen 165– 170° eine farblose ölge Flüssigkeit überging von durchdringendem, fischartigem Geruch. Der zuerst übergehende Teil bis 165° war noch mit Lupetidin verunreinigt, während der von 170—178° übergehende Teil, der jedoch etwas gefärbt war, sich durch die Analyse mit dem ersten Teil als identisch erwies und infolgedessen zur weiteren Verwendung mit herangezogen werden konnte. Der Siedepunkt des Piperidins wird durch den Eintritt der Amidogruppe um ungefähr 40° erhöht.

Die Flüssigkeit ist in viel Wasser, wie auch in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig. Auf Zusatz von Säuren, speziell Salzsäure erwärmt sie sich sehr und bildet dichte Nebel. Von oxydierenden Mitteln wird die Base leicht angegriffen. Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat und Bromwasser oxydieren sie in der Kälte leicht zu dem entsprechenden Tetrazon. Letzteres bildet sich auch bei längerem Stehen des Hydrazins an der Luft, bei der Destillation desselben mit Alkali, wie bei der Zersetzung des Quecksilberdoppelsalzes mit Kali. Das Hydrazin stellt eine einsäurige Base dar, die ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen reduziert. Nach einigen Tagen, speziell bei Zutritt von Licht und Luft, färbt sich die Flüssigkeit gelb bis rötlich und nimmt allmählig die Konsistenz eines zähflüssigen Balsams an. Im allgemeinen kommen sowohl diesem, wie auch den folgenden Hydrazinen die Eigenschaften der sekundären, unsymmetrichen Hydrazine zu.

Die Analyse der frisch destillierten Base ergab folgende Resultate:

0,168 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 und 0,195 g H_2O.

0,094 g Substanz gaben 17,6 ccm N bei 16° und 754 mm.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 65,47 %	C = 65,62 %
H = 12,86 „	H = 12,51 „
N = 21,66 „	N = 21,87 „

Von diesem Hydrazin wurden folgende Verbindungen hergestellt:

Das Chlorhydrat.

$C_7 H_{14} N — N H_2 HCl$.

Einige Tropfen der Base wurden in Alkohol gelöst und mit stark verdünnter, alkoholischer Salzsäure genau neutralisiert. Auf Zusatz von wässriger Salzsäure wurde die Flüssigkeit trübe. Alsdann wurde dieselbe vorsichtig auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand, der eine trockene, hellgelbe Masse ergab, mit wenig heissem Alkohol aufgenommen und filtriert. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther schied sich nach einiger Zeit ein Salz von schmutzig weisser bis gelblicher Farbe ab, das aus kleinen feinen Nadeln bestand. Es muss soviel bezw. so oft Äther zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz klar bleibt. Das Salz wurde auf dem Filter gesammelt, in ganz wenig Alkohol gelöst und umkrystallisiert. Es stellt jetzt feine, weisse Nadeln dar, die bei 145° sintern und bei 148—150° schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch und muss über Schwefelsäure aufbewahrt werden. In Wasser und Alkohol ist es löslich, nicht in Äther oder Benzol.

0,100 g Substanz gaben 0,088 g Ag Cl = 21,76 % Cl.
Berechnet wurde Chlor = 21,58 %.

Das Bromhydrat.

$C_7 H_{14} N — N H_2 . H Br$.

In derselben Weise, wie das Chlorhydrat wird auch das bromwasserstoffsaure Salz dargestellt. Die neutralisierte Lösung wird wieder eingedampft, mit wenig

Alkohol aufgenommen und das Salz durch Äther ausgeschieden. Es stellt kleine, derbe Krystalle von gelblich-weisser Farbe dar, die bei 160° schmelzen. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und zerfliessen an der Luft zu braunen Öltropfen. Das Brom wurde durch salpetersaures Silber als Ag Br bestimmt und ergab folgendes Resultat:

0,150 g Substanz gaben 0,135 g Ag Br = 38,00 % Br.
Berechnet wurde Brom = 38,272 %.

Das Jodhydrat.

$C_7 H_{14} N — N H_2 . H J.$

In analoger Weise, wie die beiden vorhergehenden Salze, wurde auch das jodwasserstoffsaure Salz dargestellt. Es stellt hellbraune, lange Nadeln dar, die bei 212° schmelzen. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf, sind jedoch luftbeständiger, wie die beiden anderen. Das Jod wurde als Jodsilber gefällt und daraus berechnet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,07 g Substanz gaben 0,065 g Ag J = 50,00 % J.
Berechnet wurde Jod = 49,41 %.

Das Goldsalz.

$(C_7 H_{14} N — N H_2) H Au Cl^4.$

Einige Tropfen der Base wurden mit Salzsäure angesäuert und eine 10% Goldchloridlösung hinzugegossen. Die Flüssigkeit trübte sich und es schieden sich in der Kälte kleine, hellgelbe Prismen ab. Diese mussten sofort abfiltriert und rasch bei gelinder Temperatur oder über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Operation muss schnell und hintereinander vorgenommen werden, da sich bei längerem Stehen oder auch schon beim Erhitzen über 50° das Salz zersetzt bzw. reduziert wird. Es sintert bei 125° und schmilzt

bei 133° unter Aufschäumen. Frisch dargestellt löst es sich klar in Wasser und Alkohol ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,098 g Substanz gaben nach dem Glühen
0,041 g Au = 41,83 %
Berechnet wurde Au = 42,09 %.

Das Platinsalz.

$(C_7 H_{14} N - N H_2 .)_2 H_2 Pt Cl_6$.

Auf Zusatz von salzsaurer Base zu 20 % Platinchloridlösung blieb die Lösung klar und zeigte selbst nach tagelangem Stehen keine Ausscheidung oder Krystallisation. Beim starken Eindampfen trübte sich die Flüssigkeit, klärte sich jedoch nach dem Erkalten wieder ohne Salzbildung. Daraufhin löste ich festes Platinchlorid in ganz wenig wasserfreiem Alkohol und setzte die salzsaure Base zu. In der Kälte schieden sich an der Wandung rötlich-gelbe Tropfen ab, die selbst im Vakuum nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, sondern zu einer zähen Masse zusammenflossen. Das Salz scheint demnach sehr hygroskopisch zu sein und wurde deshalb von einer Bestimmung abgesehen.

Das Pikrat.

$C_7 H_{14} N - N H_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Auf Zusatz von einigen Tropfen in Alkohol gelöster Base zu kalt gesättigter Pikrinsäurelösung trübte sich die letztere anfangs stark; nach ungefähr 24 Stunden wurde sie wieder klar, während welcher Zeit sich am Boden schöne, hellgelbe, zackige Blätter abgeschieden hatten, die zu Krystalldrusen zusammengewachsen waren. Das Salz wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert und getrocknet. Es schmilzt bei 163°. Es löst sich auch leicht in Alkohol und krystallisiert daraus in fast farblosen, triklinen Tafeln.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,102 g Substanz ergab 17 ccm N bei 18° und 754 mm.

Diese entsprechen 19,49 % N
Berechnet wurde 19,60 „ „

Die Benzoylverbindung.

$C_7 H_{14} N — N H . CO C_6 H_5$.

Wird die Base in wasserfreiem Äther mit einer Lösung von Benzoylchlorid in absolutem Äther zusammengebracht, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag aus, der schnell abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Diese Verbindung stellt das salzsaure Salz dar; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Wird die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich die Benzoylverbindung aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 282—283° liefert.

a) $C_7 H_{14} N — N H_2 + C_6 H_5 CO Cl$
$= C_7 H_{14} N — N H (C_6 H_5 CO) H Cl$

b) $C_7 H_{14} N — N H (CO C_6 H_5) H Cl + N H_3$
$= N H_4 Cl + C_7 H_{14} N — N H (CO C_6 H_5.)$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,148 g Substanz gaben 0,392 g CO_2 und 0,12 g $H_2 O$.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 72,29 %	C = 72,41 %
H = 8,94 „	H = 8,62 „

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_7 H_{14} N — N H_2 . H Cl) (Hg Cl_2)_6$

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz von in Alkohol gelöster, mit Salzsäure angesäuerter Base zu gesättigter Quecksilberchloridlösung. Die Lösung wurde milchig und nach wenigen Stunden hatten sich am

Boden graue, derbe Krystalle ausgeschieden, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Salz in rosaroten Flocken schwamm. An der Wandung schieden sich helle, trikline Prismen ab. Ein Umkrystallisieren des Salzes war sehr erschwert, da dasselbe sich in reinem Wasser und Alkohol selbst beim Kochen sehr schwer löst und auch daraus sehr schlecht auskrystallisiert. Leichter löst es sich in 10 % Salzsäure beim Erwärmen. Um die Zusammensetzung des Salzes festzustellen, wurde ein Teil durch Schwefelwasserstoff zerlegt, während ein zweiter zur Verbrennung diente.

Das Quecksilber wurde als HgS ausgefällt, bei 105° getrocknet und gewogen.

Die Analyse gaben folgendes Resultat:

0,103 g Substanz gaben 0,078 g HgS

Mithin gefunden:	Berechnet:
Hg = 67,24 %	Hg = 67,02 %

Diese Berechnung trifft zu für ein Salz, das mit 6 Molekülen $HgCl_2$ krystallisiert, was den gefundenen Werten entspricht.

$\alpha\alpha_1$ Dimethylpiperylhydrazon.

$C_7H_{14}N - N . CHC_6H_5$.

Die Darstellung der Hydrazone geschieht auf folgende Weisen.

Man verdünnt das Hydrazin mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig und tropft den betreffenden Aldehyd in berechenter Menge zu. Beim kräftigen Schütteln der Flüssigkeit trübt sich dieselbe milchig und scheidet alsdann einen flockigen Niederschlag ab, der abfiltriert und umkrystallisiert wird. Die zweite Darstellungsweise beruht darauf, gleiche Moleküle Hy-

drazin und Aldehyd zusammen zu mischen. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Wasser unter mässiger Erwärmung. Auf Zusatz von kaltem Wasser bildet sich ein fester Kuchen, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert schöne Krystalle bildet.

Nach dem letztgenannten Verfahren wurde dieses Hydrazon dargestellt. Bei den ersten Versuchen trübte sich die Flüssigkeit beim Vermischen mit Benzaldehyd, jedoch schied sich nach einiger Zeit nur ein gelbes Öl ab, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte. Es beruht dies wahrscheinlich darauf, dass das betreffende Hydrazin nicht ganz rein und frei von Lupetidin war. Bei Anwendung von ganz reinem Hydrazin wird die Mischung auf Zusatz von kaltem Wasser bald milchig und scheidet nach einiger Zeit einen grauweissen Niederschlag ab, der abfiltriert und in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Wasser kleine Schuppen und fettglänzende Nadeln abscheidet, die bei 87° schmelzen

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,170 g Substanz gaben 0,487 g CO_2 und 0,152 g H_2O

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 77,64 %	C = 77,77 %
H = 9,41 „	H = 9,25 „

Das Salz ist in Wasser völlig unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die Hydrazone sind wichtige Erkennungsmittel für Aldehyde und Ketone. Mit Dialdehyden und Diketonen entstehen Dihydrazone, welche man Osazone nennt und die meist gelb gefärbte Krystalle bilden. Eine äusserst wichtige Rolle spielt in letzter Zeit das Hydrazin bei den Kohlehydraten zur Abscheidung, Erkennung und Umwandlung der verschiedenen Zuckerarten, speziell bei der Traubenzuckergruppe. Es bildet sich hierbei zunächst ein Hydrazon; bei weiterem Zusatz

von Hydrazin wirkt dieses oxydierend und bildet aus einer CH — OH Gruppe ein Keton, welches gleichfalls reagiert, sodass schliesslich ein Osazon entsteht. Kocht man diese mit Salzsäure, so spaltet sich das Hydrazin wieder ab und es entsteht ein Oxydationsprodukt, welches als Oson bezeichnet wird.

$\alpha\alpha_1$ Tetramethyldipiperyltetrazon.

$$C_5 H_8 (CH_3)_2 N — N = N — N (CH_3)_2 C_5 H_8 .$$

Übergiesst man frisch gefälltes, gelbes Quecksilberoxyd mit einer ätherischen Lösung von $\alpha\alpha$-Lupetidinhydrazin, so wird das Quecksilberoxyd geschwärzt unter Bildung von Oxydul. Sobald auf erneuten Zusatz von Hg O keine Schwärzung mehr eintrat, war die Reaktion beendet. Es empfiehlt sich, zur Verdünnung des Hydrazins wasserhaltigen Äther anzuwenden, da dadurch die Reaktion bedeutend beschleunigt wird. Die ätherische Lösung wird abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbgefärbtes Öl, welches weder durch Schütteln mit Wasser noch durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Öl wurde wieder in Äther aufgenommen, getrocknet und analysiert.

0,114 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 752 mm und 18 °.

Dies entspricht einem Gehalte an N = 21,7 %.

Berechnet wurde N = 22,22 %.

$\alpha\alpha_1$ Dimethylpiperylsemicarbazid.

$$C_5 H_8 (CH_3)_2 N_2 HCO NH_2 .$$

Diesen Harnstoff erhält man, indem man das rohe salzsaure Salz des Hydrazins in wenig Wasser löst und mit einer gesättigten Lösung von reinem Kaliumcyanat im Überschuss versetzt. Erhitzt man das Gemisch langsam zum Sieden und lässt es dann erkalten, so scheiden sich kleine Krystalle von gelbbrauner Farbe

ab, die abfiltriert und in heissem Wasser gelöst, als derbe, gelblich weisse Prismen auskrystallisierten.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet und hatte einen Schmelzpunkt von 156—157°. Es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und schwer löslich in Äther und kaltem Wasser. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung. Es reduziert weder Quecksilberoxyd noch Fehling'sche Lösung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,132 g Substanz gaben bei 21° und 788 mm Druck
28,5 ccm N = 25,04 %.
Berechnet N = 24,56 „

$\alpha\alpha_1$ Dimethylpiperylsulfocarbazid.

$CS\,[C_5\,H_8\,(CH_3)_2\,N_2\,H]_2$.

Das Sulfocarbazid wurde mit gewöhnlichem Piperylhydrazin von Knorr (Ann. 221, 306) durch Vermischen mit Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung versucht, analog der allgemeinen Darstellungsweise. Dabei erhielt er Krystallnadeln, die sich jedoch als nicht beständig erwiesen. Eine beständige Verbindung wurde jedoch erhalten durch Erhitzen von zwei Teilen Hydrazin mit einem Teil Schwefelkohlenstoff in konz. alkoholischer Lösung, bis die Flüssigkeit dunkel geworden war. Nach dieser Methode wurde das Lupetidinhydrazin mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. In den ersten zwei Stunden färbte sich die Flüssigkeit gelb bis rot; alsdann wurde dieselbe im offenen Kolben auf dem Wasserbade noch zwei Stunden erhitzt, wobei sie eine fast schwarze Färbung angenommen hatte. Über Nacht schieden sich blättrige Krystalle aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Sie hatten den Schmelzpunkt 204°. Die Flüssigkeit wurde stark eingedampft; nach dem Erkalten hinterblieb ein dicker Krystallbrei, der in

heissem Alkohol gelöst wurde. Es schied sich aus der filtrierten Lösung, die sich milchig weiss trübte, bald ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das gleichfalls bei 204° schmolz.

Diese Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol, ist unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,141 gr Substanz gaben S = 11,34%

Berechnet wurde S = 10,73%.

$\alpha\alpha_1$ Dimethylpiperylphenylsulfosemicarbazid.

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NH\end{matrix} = NC_5H_8(CH_3)_2$$

Das Sulfosemicarbazid des Piperylhydrazins stellte Knorr in folgender Weise dar. Er löste gleiche Teile salzsaures Hydrazin und Rhodanammonium in der $2^1/_2$ fachen Menge Alkohol und erhitzte die Lösung 12 Stunden am Rückflusskühler. Alsdann liess er das Reaktionsprodukt 12 Stunden stehen, filtrierte das ausgeschiedene Chlorammonium ab und dampfte die Flüssigkeit ein. Es hinterblieb ein Salz, das Rhodanat des Hydrazins. Dieses wurde alsdann im Kolben auf 150° im Ölbade ca. 2 Stunden erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure auftrat. Auf diese Weise erhielt er eine schön krystallisierende Verbindung. Diese Methode ist zwar allgemein anwendbar, jedoch etwas umständlich und erfordert grössere Mengen von Hydrazin. Eine gute Ausbeute erhält man auf schnellerem Wege durch Anwendung von Phenylsenföl statt Rhodanammonium.

Bringt man gleiche Teile der Base und Senföl in wenig absolutem Alkohol zusammen, so bemerkt man zunächst eine sehr starke Erwärmung. Der Alkohol gerät ins Sieden, nachher wird die Flüssigkeit dickflüssig und dunkel. Beim Abkühlen und starken Schütteln bilden sich erst einige weisse Flocken, alsbald erstarrt

jedoch die Masse zu einer festen Substanz, die in Alkohol gelöst wird und daraus in durchsichtigen Prismen auskrystallisiert.

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Äther; sie schmilzt bei 191—192°. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich beim Erwärmen leicht auf und wird durch Ansäuren wieder ausgeschieden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,152 g Substanz gaben S = 11,71 %
berechnet S = 12,12 %.

αα. Dimethylpiperylbenzoisulfazid.

$C_5 H_8 (CH_3)_2 N = NH - SO_2 C_6 H_5$

Benzolsulfochlorid reagiert sehr leicht mit primären und sekundären Aminen zu den entsprechenden Sulfamiden. Hinsberg stellte eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dar und versuchte auch das Piperidin mit Benzolsulfochlorid in Reaktion zu bringen. Es gelang ihm dies durch Zusatz von mässig konzentrierter Kalilauge. Anschliessend daran versuchte ich auch die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Hydrazine.

Das Dimethylpiperylhydrazin wurde in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid geschüttelt. Dabei bildete sich zunächst ein bräunliches Öl, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmte. Unter Kühlen und öfterem Umschütteln bezw. Reiben mit einem Glasstabe gelang es, das Öl zum Erstarren zu bringen. Die erstarrte Masse wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Es bildeten sich gelbliche, derbe Nadeln, die bei 121° schmolzen.

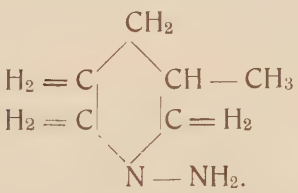
Das Salz ist in Alkohol und Äther löslich, unlöslich in Wasser.

Gef. S = 12,21 %
berechnet wurde S = 11,94 %.

Das Sulfazid des Phenylhydrazins hat bereits Fischer in ähnlicher Weise, wie die Benzoylverbindung dargestellt wird, erhalten. (Ann. 190, 132). Er setzte einer Lösung von Phenylhydrazin in absolutem Äther die berechnete Menge Benzolsulfochlorid zu. Er erhielt so eine weisse Krystallmasse, die neben salzsaurem Hydrazin das Sulfazid in feinen, weissen Nadeln enthielt, die nach Entfernung des salzsauren Salzes durch Waschen mit Wasser zurückgeblieben waren. Leider stand kein Material mehr zur Verfügung, um die Darstellung obiger Verbindung auch auf diese Weise zu versuchen.

β - Methylpiperylhydrazin.

$C_5 H_9 (CH_3) N — NH_2$



In analoger Weise, wie die Dimethylverbindung, wurde auch die β-Methylverbindung behandelt. Diese sowohl, wie auch die γ-Verbindung, sind weit flüchtiger, als die anderen untersuchten Basen und infolgedessen war auch die Ausbeute dieser beiden am geringsten. Aus 10 g Base erhielt ich ungefähr 6—8 g Nitrosoverbindung, die sich gleichfalls in 50% Schwefelsäure löste. Nach der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit wieder ausgeäthert, alkalisch gemacht und destilliert. Das Destillat ergab nach dem Eindampfen und Trocknen eine Base, die bei 140—160° überging. Diese wurde der Fraktion unterworfen. Es ging zunächst eine ammoniakalich riechende Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Pipecolin bestand. Zwischen 150—154° ging eine weisse, ölige Flüssigkeit über, während der

letzte Rest der Fraktion gefärbt war und wahrscheinlich noch etwas Nitrosoverbindung enthielt. Der Hauptteil der Fraktion, der zwischen 150—154° überdestilliert war, stellte das β-Pipecolinhydrazin dar, eine weniger scharf, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, mit Wasser weniger leicht mischte. Mit konzentrierten Säuren mischte sie sich unter starker Erwärmung und dichter Nebelbildung. Nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft wurde sie rötlich gefärbt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,122 g Substanz gaben 0,284 g CO_2 und 0,140 g H_2O
0,116 g Substanz gaben bei 16° und 770 mm 24 ccm N.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 63,44%	C = 63,15%
H = 12,29%	H = 12,28%
N = 24,45%	N = 24,56%.

Das Chlorhydrat.

$C_6H_{12}N — NH_2 . HCl$.

Die beim Neutralisieren der alkoholischen Base mit Salzsäure erhaltene Flüssigkeit wurde eingedampft und nach dem Trocknen in wenig Alkohol gelöst. Daz Salz fiel auf Zusatz von wasserfreiem Äther aus und krystallisierte in weissen Nadeln und monoklinen Prismen, die bei 158° schmolzen. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu einem rotbraunen Öl.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,163 g Substanz gaben 0,153 g AgCl = 23,25% Cl.
Berechnet wurde Cl = 23,58 „

Das Bromhydrat.

$C_6H_{12}N — NH_2 . HBr$.

Dieses Salz wurde auf gleiche Weise dargestellt durch Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure. Es

krystallisiert aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in schmutzig weissen bis hellbraunen Nadeln aus, die bei 117° sintern und bei 122° schmelzen. Dieses Salz ist gleichfalls sehr hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,079 g Substanz gaben 0,092 g Ag Br = 40,51 % Br.
Berechnet für Br = 41,02 „

Das Jodhydrat.

$C_6 H_{12} N — NH_2 . HJ$.

In analoger Weise, wie die beiden vorhergehenden, wurde auch das jodwasserstoffsaure Salz dargestellt. Es krystallisiert gleichfalls in langen Nadeln, die sich vom obigen Salz nur durch ihre weisse Farbe unterscheiden. Es schmilzt bei 127°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,109 g Substanz gaben 0,106 g Ag J = 52,56 % J.
Berechnet wurde J = 52,28 „

Das Goldsalz.

$(C_6 H_{12} N — NH_2) HAu Cl_4$.

Die durch Zusatz von salzsaurem Hydrazin zu 10 % Goldchloridlösung entstehende Trübung klärte sich bald unter Bildung von Öltropfen. Nach Erwärmen bzw. Eindampfen der Lösung auf ein Drittel-Volumen bildeten sich in der Kälte Krystallmassen von rötlich gelber Farbe. Das Salz sintert bei 55—60° und schmilzt unter Aufschäumen bei 95°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und ist sehr hygroskopisch. An der Luft wird es rasch reduziert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,269 g Substanz gaben 0,117 g Au = 43,49 % Au.
Berechnet wurde Au = 43,39 „

Das Platinsalz.

$(C_4 H_{12} N — NH_2 .)_2 H_2 Pt Gl_4$

20 % Platinchloridlösung blieb auf Zusatz von salzsaurer Base klar. Erst nach 24 Stunden trat eine Trübung ein und es bildeten sich langsam am Boden Krystalle, trikline Prismen von karminroter Farbe. Sie sind in Wasser leicht löslich; sie sintern bei 156 ° und schmelzen bei 175 °. Sie sind sehr beständig und nicht hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,096 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,030 gr Pt = 31,25 %.

Berechnet wurde Pt = 31,65 „

Das Pikrat.

$C_6 H_{42} N — NH_4 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

Auf Zusatz von alkoholischer Lösung von Hydrazin zu gesättigter Pikrinsäurelösung wurde die Mischung trübe. Nach einigen Stunden klärte sie sich unter Bildung von rotbraunen Öltropfen, die fest am Boden hafteten. Selbst nach starkem Eindampfen der Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten nur ein Öl zurück. Das Salz scheint demnach entweder wenig beständig oder sehr hygroskopisch zu sein. Selbst ein Versuch, es aus ätherischer Lösung in Krystallform zu gewinnen, misslang.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_6 H_{12} N — NH_2 . HCl) (Hg Cl_2)_6.$

Dieses Salz erhält man durch Zusammenbringen von alkoholische salzsaurer Base mit gesättigter Sublimatlösung. Aus der anfangs trüben Flüssigkeit schieden sich am Boden des Glases sternförmige, grauweisse Krystalle ab, während sich an den Wänden des Glases trikline, wasserhelle Krystalle absetzten. Beide Krystallformen schmelzen unter Aufschäumen bei 218°.

Das Salz ist in Alkohol und reinem Wasser sehr wenig löslich, jedoch leicht beim Erwärmen in säurehaltigem Wasser. Es verändert sich nicht an der Luft.

Ein Teil des Salzes wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und das Quecksilber als Hg S ausgefällt; ein zweiter Teil wurde der Elementaranalyse unterworfen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

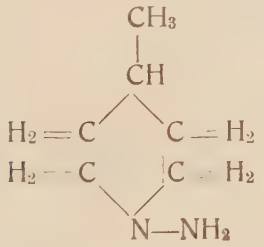
0,136 g Substanz gaben 0,107 g HgS.

Mithin gefunden:	Berechnet:
Hg = 67,79 %	Hg = 67,56 %

Die Zahlen stimmen für ein Salz, welches mit 6 Molekülen $HgCl_2$ krystallisiert.

γ-Methylpiperylhydrazin,

$C_5H_9(CH_3)N-NH_2$



Diese Base wurde wieder auf elektrolytischem Wege gewonnen. Das Picolin wurde zuerst reduziert zu Pipecolin, mittelst Natriumnitrit die Nitrosoverbindung daraus gewonnen, welche in 50 % Schwefelsäure gelöst wurde und in derselben Weise unter Innehaltung derselben Stromstärke wie die obigen Verbindungen elektrolysiert. Das daraus erhaltene Hydrazin lieferte zwischen 130 160° eine Fraktion, die nochmals der Destillation unterworfen wurde. Zuerst ging zwischen 130 - 150° eine stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit über, alsdann der Hauptteil zwischen 150 –156°. Der Rest über 156° war wieder etwas gefärbt durch

mitgerissene Nitrosoverbindung. Die Fraktion 150—156° (der Siedepunkt konnte infolge geringer Ausbeute nicht ganz genau festgestellt werden) stellte eine helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar von scharfem, aromatischem Geruch. Diese zeigte dieselben Eigenschaften, wie das Lupetidinhydrazin.

Die Analyse der frisch dargestellten Base ergab folgendes Resultat:

0,175 g Substanz ergab 0,409 g CO_2 und 0,199 g H_2O

0,138 g Substanz ergab bei 16° und 759 mm 29,5 ccm N.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 63,42 %	C = 63,15 %
H = 13,57 „	H = 12,29 „
N = 24,89 „	N = 24,56 „

Das Chlorhydrat.

$C_6 H_{12} N — NH_2 . H Cl.$

Dieses wurde erhalten durch Neutralisieren der Base mit Salzsäure und Eindampfen bis zur festen Konsistenz. Nach dem Auflösen in wenig Alkohol schied sich auf Zusatz von Äther ein feines aschgraues Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren derbe Krystalle lieferte, die bei 164—165° schmolzen.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliesst schon beim Liegen an der Luft unter Bildung von dunkelbraunen Öltropfen.

Die Analyse gaben folgendes Resultat:

0,124 g Substanz gaben 0,116 g Ag Cl = 23,14 % Cl.
Berechnet wurde Cl = 23,58 %.

Das Bromhydrat.

$C_6 H_{12} N — NH_2 . H Br.$

Dieses Salz wird auf gleicher Weise, wie das vorige mittelst Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet nach dem Umkrystallisieren rehbraune Nadeln, die bei 176 – 177° schmelzen. Dieses Salz muss sofort im Vakuum getrocknet und aufbewahrt werden, da es an der Luft sofort zu braunen Öltropfen zusammenfliesst.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,146 g Substanz gaben 0,140 g AgBr = 41,09% Br
Berechnet wurde Br = 41,02%.

Das Jodhydrat.

$C_6 H_{12} N — NH_2 . HJ$

Das Jodsalz wird gleichfalls durch Neutralisieren der alkoholischen Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten und bildet menokline Prismen von weisser Farbe, die bei 147° schmelzen. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, doch beständiger als die beiden vorhergehenden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,139 g Substanz gaben 0,120 AgJ = 46,67% J
Berechnet wurde J = 46,83%

Das Goldsalz.

$(C_6 H_{12} N — NH_2)H Au Cl_4 .$

Auf Zusatz von salzsaurer Base zu 20% Goldchloridlösung wird letztere milchig getrübt und scheidet bald einige Öltropfen aus. Nach längerem Stehen in der Kälte werden dieselben fest und bilden kleine Krystallklumpen von goldgelber Farbe, die umkrystallisiert schöne, hellgelbe, monokline Prismen bilden. Die-

selben sintern bei 125° und schmelzen bei 145°. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bald an der Luft.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,112 g Substanz gaben 0,048 g Au = 42,85 %

Berechnet wurde Au = 43,38 %.

Das Platinsalz.

$(C_6 H_{12} N — NH_2)_2 H_2 Pt Cl_6$

Auf Zusatz von salzsaurer Base zu 10 % Platinchloridlösung blieb die Lösung klar und liess auch nach tagelangem Stehen keine Krystallisation erkennen. Erst nach starkem Eindampfen der Flüssigkeit trat eine Trübung ein, worauf nach dem Erkalten sich kleine, ziegelrote, trikline Krystalle abschieden, die bei 142° sinterten und bei 152—153° zum Schmelzen kamen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,137 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,043 g Pt = 31,38 %.

Berechnet wurde Pt = 31,65 %.

Das Pikrat.

$C_6 H_{12} N — NH_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH .$

Setzt man das mit Alkohol verdünnte Hydrazin einer gesättigten Pikrinsäurelösung zu, so trübt sich die Lösung und scheidet nach einiger Zeit Öltropfen ab. Dampft man die Flüssigkeit auf die Hälfte ein, so löst sich darin das Öl wieder auf. Lässt man diese Flüssigkeit jetzt schnell erkalten, so scheiden sich hellgelbe, monokline Tafeln ab, die bei 115° schmelzen. Bringt man die trübe Lösung an einen wärmeren Ort, so scheiden sich bald wieder Oltropfen aus.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,167 g Substanz gaben bei 15° und 742 mm 31,0 ccm N.

Dies entspricht 20,96 % N.

Berechnet wurde 20,41 % N

Die Benzoylverbindung.

$$C_6H_{12}N - NH - COC_6H_5$$

Zwei Moleküle der Base werden in der fünffachen Menge absolutem Äther gelöst und gut gekühlt. Dieser Lösung setzt man tropfenweise eine Lösung von 1 Molekül Benzoylchlorid in absolutem Äther zu. Es scheidet sich ein weisses Salz ab, welches sofort abfiltriert und mit kaltem, wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen wird zur Entfernung der salzsauren Base.

$$2\,C_6H_{12}N - NH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_{12}N - NH_2 . HCl + C_6H_{12}N - NH . COC_6H_5 .$$

Das übrig bleibende Salz wird aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 181°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,114 g Substanz gaben 0,297 g CO_2 und 0,091 g H_2O.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 71,05%	C = 71,50%
H = 8,76%	H = 8,26%

Das Quecksilberdoppelsalz.

$$(C_6H_{12}N - NH_2 . HCl)(HgCl_2)_6$$

Gesättigte Sublimatlösung wurde mit salzsaurer, alkoholischer Hydrazinlösung versetzt und zwei Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Die trübe Flüssigkeit klärte sich auf unter Bildung von sechsseitigen, durchsichtigen Tafeln und körnigen Krystallen von grauer Farbe. Sie lösen sich selbst in heissem Wasser und Alkohol nur schwer, jedoch leichter in säurehaltigem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,184 g Substanz gaben 0,145 g Hg S.

0,170 g Substanz gaben 0,024 g CO_2 und 0,025 g H_2O.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 3,72 %	C = 4,05 %
H = 1,52 %	H = 0,84 %
Hg = 67,39 %	Hg = 67,56 %

γ-γ-Dimethyldipiperyltetrazon.

$C_5 H_9 (CH_3) N — N = N — N (CH_3) C_5 H_9$.

Diese Verbindung wurde erhalten, indem eine ätherische Lösung von γ-Pipecolylhydrazin mit frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd solange digeriert wurde, bis letzteres sich nicht mehr schwärzte. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches weder auf Zusatz von kaltem Wasser und Umschütteln, noch durch eine Kältemischung zum Erstarren bzw. zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das von L. Knorr[1] auf gleiche Weise dargestellte Dipiperyltetrazon wurde durch Zusatz von kaltem Wasser fest und liess sich umkrystallisieren. Das oben erhaltene Öl wurde getrocknet und analysiert. Das angewendete γ-Pipecolylhydrazin ist voraussichtlich noch mit etwas Pipecolin verunreinigt gewesen, da eine zweimalige Analyse übereinstimmende Resultate lieferte, die beide einen geringeren Stickstoffgehalt ergaben. Es scheint deshalb die Vermutung berechtigt zu sein, dass eine Verunreinigung der Base hemmend auf die Krystallisationsfähigkeit des Tetrazons gewirkt hat.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,123 g Substanz gaben bei 14° und 752 mm 25,2 ccm N.

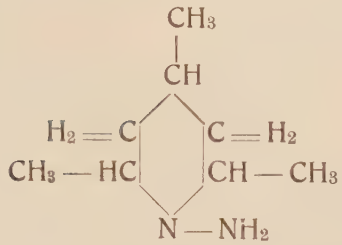
Dies entspricht einem Gehalt an N = 23,84 %.

Berechnet wurde N = 25,00 „

1) Ann. 222, 297.

2-4-6 Trymethylpiperylhydrazin.

$C_5H_7(CH_3)_3N-NH_2$.



In analoger Weise wie die bisher dargestellten Hydrazine wurde auch aus dem symmetrischen Trimethylpyridin das Hydrazin erhalten. Die Nitrosoverbindung ist schon schwieriger löslich in 50 % Schwefelsäure, weshalb nur kleine Portionen verarbeitet werden konnten. Die gesammelte Base wurde destilliert und ergab in der Hauptmenge eine Fraktion 150—180°. Diese wurde gesondert destilliert, wobei bei 177—182° der Hauptteil überging. Infolge der nicht allzugrossen Ausbeute konnte der Siedepunkt nicht scharf beobachtet werden.

Das Hydrazin stellt eine ölige, wenig scharf riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser sehr schwer löslich war, jedoch mit Alkohol und Äther sich in jedem Verhältnis mischte. Mit Salzsäure bildet sie unter starker Erwärmung dichte Nebel. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie dunkelrot und zähflüssig. Die Salze dieser Verbindung sind beständiger, als die der Methylhydrazine.

Die Analyse der frisch destillierten Base ergab folgendes Resultat:

0,156 g Substanz gaben 0,387 g CO_2 und 0,180 g H_2O.

0,116 g Substanz gaben bei 19° und 755 mm 19,8 ccm N.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 67,29 %	C = 67,60 %
H = 12,69 „	H = 12,68 „
N = 19,49 „	N = 19,72 „

Das Chlorhydrat.

$C_8 H_{16} N — N H_2 . H Cl.$

Die in Alkohol gelöste Base wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen und wiederholt mit wasserfreiem Äther übergossen. Es schied sich nach längerer Zeit ein Salz ab, welches abfiltriert und umkrystallisiert weisse, derbe Krystalle bildete, die bei 175° schmolzen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,100 g Substanz gaben 0,081 g Ag Cl = 20,03 % Cl.
Berechnet wurde Cl = 19,88 %.

Das Bromhydrat.

$C_8 H_{16} N — N H_2 . H Br.$

Dieses Salz wurde in gleicher Weise mittelst alkoholischer Bromwasserstoffsäure dargestellt. Dasselbe bildete zunächst ein braunes Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren hellbraune, feine Nadeln darstellte, die bei 215° sintern und bei 220° schmelzen. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:
0,092 g Substanz gaben 0,074 g Ag Br = 34,13 % Br.
Berechnet wurde Br = 34,97 %.

Das Jodhydrat.

$C_8 H_{16} N — N H_2 . H J.$

Dieses Salz wurde in derselben Weise wie die vorhergehenden mit Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Es bildet nach dem Umkrystallisieren grauweisse Nadeln, die zu Raphidenbündeln vereinigt sind. Sie schmelzen bei 165° und sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,163 g Substanz gaben 0,144 g Ag J — 46,74 % J.

Berechnet wurde J = 46,84 %.

Das Goldsalz.

$(C_8 H_{16} N — N H_2) H Au Cl_4$.

Dieses Salz ist wieder sehr hygroskopisch und leicht zersetzlich. Beim Zusatz von salzsaurer Base zu Goldchloridlösung trübte sich die Flüssigkeit, klärte sich jedoch nach einiger Zeit unter Bildung von rotbraunen Öltropfen, die auf der Flüssigkeit schwammen, während am Boden sich kleine Krystalle abgeschieden hatten. Beim Trocknen auf 60—80° waren dieselben zerflossen und nicht wieder zur Krystallisation bringen.

Das Platinsalz.

$(C_8 H_{16} N — N H_2) . H_2 Pt Cl_6$.

Dieses Salz scheidet sich auf Zusatz von salzsaurer, alkoholischer Lösung der Base zu 10 % Platinchloridlösung nach einiger Zeit in kleinen, derben, dunkelbraunen Krystallen aus. Dieselben müssen sofort abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden, da sie an der Luft bald zerfliessen. Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 213°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,222 g Substanz gaben 0,063 g Pt 28,37 % Pt.

Berechnet wurde Pt = 27,99 %.

Das Pikrat.

$C_8 H_{16} N — NH_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Die Base wurde in Alkohol gelöst und einer gesättigten Pikrinsäurelösung zugesetzt. Die milchig

weisse Lösung klärte sich nach einigen Stunden, während welcher Zeit sich am Boden hellgelbe Krystalle abschieden, die gezackte Blätter darstellten. Diese waren wieder zu Krystalldrüsen zusammengewachsen. Das Salz schmilzt bei 118° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,102 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 16,8 ccm N.

Gef. N = 19,25%
Berechnet wurde N = 18,86%.

Benzoyltrimethylpiperylhydrazin.

$C_8 H_{16} N — NH . COC_6 H_5$.

Setzt man ein Molekül Benzoylchlorid, in wasserfreiem Äther gelöst, einer Lösung von einem Molekül Trimethylpiperylhydrazin in wasserfreiem Äther langsam zu, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher sofort abfiltriert und getrocknet werden muss. Derselbe stellt das salzsaure Salz der Benzoylverbindung dar, welche auf Zusatz von Ammoniak sich ausscheidet unter Bildung von Chlorammonium. Während das salzsaure Salz in Wasser löslich ist, ist die Benzoylverbindung nur in heissem, verdünnten Alkohol löslich. Sie scheidet sich beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 293—295°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:
0,157 g Substanz gaben 0,421 g CO_2 und 0,134 g H_2O

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 72,61%	C = 73,17%
H = 9,42%	H = 8,94%

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_8 H_{16} N — NH_2 . HCl) (Hg Cl_2)_6$

Auf Zusatz von alkoholischer, salzsaurer Base zu gesättigter Sublimatlösung scheidet sich sofort ein

schmutzig graues Salz ab. Dasselbe ist in reinem Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich und infolgedessen ist es kaum möglich, dasselbe zur Krystallisation zu bringen. In stark salzsaurem Wasser löst es sich beim Kochen auf. Es schmilzt bei 229°. Das Quecksilber wurde aus der sauren Lösung als HgS gefällt und berechnet.

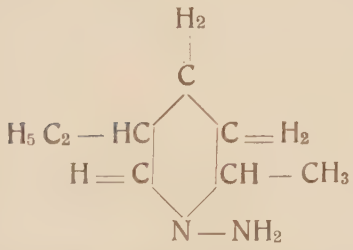
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,141 g Substanz gaben 0,110 g HgS

Mithin gefunden:	Berechnet (mit 6 $HgCl_2$):
Hg = 66,66%	Hg = 66,51%

Methyllaethyllpiperylhydrazin.

$C_5 H_8 (CH_3) (C_2 H_5) N - NH_2$



Dieses Hydrazin wurde aus dem Aldehydcollidin gewonnen. Dasselbe ist nicht mehr so flüchtig, wie die ersten Basen und hat daher auch reichlichere Ausbeute an Copellidin ergeben. Daraus wurde die Nitrosoverbindung gewonnen, die wieder in Schwefelsäure gelöst wurde. Hierzu war zur vollständigen Lösung 60%ige Säure nötig. Die Elektrolyse ging mit dieser konzentrierten Säure nicht so schnell von statten und mussten daher kleine Portionen längere Zeit, etwa drei Stunden, elektrolysiert werden, um eine bessere Ausbeute an Hydrazin zu erhalten. Bei kürzerer Dauer bildet sich in grosser Menge Copellidin wieder.

Die durch Elektrolyse gewonnene Base wurde destilliert, wobei zwischen 160—190° der Hauptteil überging. Diese Fraktion wurde nochmals destilliert und ergab zwischen 185—188° eine klare, ölige, schwere Flüssigkeit, die einen scharfen durchdringenden, an Fischtran erinnernden Geruch besitzt. Sie sinkt in Wasser unter, ohne sich zu lösen, löst sich aber leicht in Alkohol und Äther. Im übrigen zeigt sie die gleichen Reaktionen, wie die vorher erwähnten Basen.

0,110 g Substanz gaben 0,272 g CO_2 und 0,131 g H_2O
0,121 g Substanz gaben bei 21° und 764 mm 21 ccm N.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 67,27%	C = 67,60%
H = 12,72%	H = 12,67%
N = 20,03%	N = 19,73%.

Die Salze dieser Base sind wenig luftbeständig und zum Teil nur in flüssigem Zustande erhalten worden.

Das Chlorhydrat.

$C_8 H_{16} N — NH_2 — HCl$.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Neutralisieren von alkoholischer Base mit alkoholischer Salzsäure. Nach dem Eindampfen zur Trockene schied Äther aus dem in Alkohol aufgelösten Rückstand ein schmutzig weisses Pulver aus, das abfiltriert und sofort aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden musste. Es stellt lange, feine weisse Nadeln dar, die über Schwefelsäure aufbewahrt werden müssen. Sie schmelzen bei 183° und sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; an der Luft zerfliessen sie in kurzer Zeit.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,157 g Substanz gaben 0,124 g AgCl = 19,74% Cl
Berechnet wurde Cl = 19,66%.

Das Bromhydrat.

$C_8 H_{16} N — NH_2 . HBr.$

Dieses Salz wurde mittelst alkoholischer Bromwasserstoffsäure gewonnen und stellte einen hellbraunen Krystallbrei dar, der nach dem Umkrystallieren kleine grauweisse, derbe Krystalle bildete, die bei 212° sintern und bei 219° schmelzen. Sie sind gleichfalls sehr hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,121 g Substanz gaben 0,1007 g AgBr = 35,42% Br

Berechnet wurde Br = 35,87%.

Das Jodhydrat.

$C_8 H_{16} N — NH_2 . HJ.$

Diese Verbindung wurde aus alkoholischer Lösung durch Jodwasserstoffsäure erhalten und bildete nach dem Umkrystallisieren lange, weisse Nadeln, die bei 168° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich.

0,139 g Substanz gabe 0,120 g AgJ = 46,67% J

Berechnet wurde J = 46.83%.

Das Goldsalz.

$(C_8 H_{16} N — NH_2) HAu Cl_4.$

Beim Vermischen von salzsaurer Base mit Goldchloridlösung trübte sich die Flüssigkeit anfangs, klärte sich jedoch nach 24 Stunden auf, ohne Abscheidung von Salz. Beim starken Eindampfen der Flüssigkeit trübte sich dieselbe von neuem und hinterliess eine schmierige Masse, die selbst nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde und auch keine Krystallisation erkennen liess. Von einer Bestimmung wurde daher abgesehen.

Das Platinsalz.

$(C_8 H_{16} N — NH_2)_2 H_2 Pt Cl_6$

In ähnlicher Weise, wie das Goldsalz, verhielt sich auch das Platinsalz. Beim Zusammengiessen der beiden Lösungen bildeten sich bald ölige Tropfen von harzartiger Konsistenz. In Äther lösten sich dieselben, ebenso wie in Alkohol unter starker Trübung. Nach längerer Zeit klärte sich die Lösung unter Abscheiden einer zähen Masse; nach dem Verdunsten des Äthers bleiben dunkelrote Öltropfen zurück.

Das Pikrat.

$C_8 H_{16} N — NH_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH .$

Auf Zusatz von alkoholischer Hydrazinlösung zu gesättigter Pikrinsäurelösung scheiden sich nach einiger Zeit am Boden dunkelbraune Öltropfen ab. Selbst nach starkem Eindampfen der Lösung wurde keine Krystallisation erzielt, nur die Ausbeute an Öl vermehrt. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abdestilliert und dann einige Zeit im Exsikkator getrocknet.

Alsdann wurde dasselbe zur Stickstoffbestimmung mit feinem Kupferoxyd im Porzellanschiffchen gemischt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,127 g Substanz gaben bei 170 und 760 mm 20,0 ccm N.

Dies entspricht einem Gehalt an N = 18,28 %.

Berechnet wurde N = 18,86 %.

Monobenzoylmethylaethylpiperylhydrazin.

$C_8 H_{16} N — NH . COC_6 H_5 .$

Wird das Hydrazin in absolutem Äther mit einer Lösung von Benzoylchlorid in absolutem Äther zusammengebracht, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab, der aus der Benzoylverbindung und salzsaurem Hydrazin besteht.

$$2\ C_8H_{16}N-NH_2 + C_6H_5COCl = C_8H_{16}N-NH_2.HCl + C_8H_{16}N-NH.COC_6H_5$$

Das Salz wird schnell abfiltriert, mit kaltem Alkohol und etwas Wasser ausgewaschen, um das salzsaure Salz zu entfernen, und getrocknet. Es bildet weisse Nadeln, die bei 279° schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,103 g Substanz gaben 0,275 g CO_2 und 0,086 g H_2O.

Mithin gefunden:	Berechnet:
C = 72,81 %	C = 73,17 %
H = 9,22 %	H = 8,94 %.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_8H_{16}N-HNH_2.Cl)(HgCl_2)_6$,

Auf Zusatz von salzsaurer, alkoholischer Base zu gesättigter Sublimatlösung schied sich ein rotgefärbtes Pulver aus, welches aus kleinen Kryställchen bestand. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sah man anfangs dunkle Öltropfen, die jedoch nach einigen Stunden zu festen Krystallmassen erstarrt waren. Das Salz ist in reinem Wasser und Alkohol fast unlöslich, dagegen löst es sich bald beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Es schmilzt bei 254°. Zur Quecksilberbestimmung wurde 0,144 g in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Quecksilber als Sulfid gefällt und berechnet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,144 g Substanz gaben 0,112 g HgS.

Mithin gefunden:	Berechnet (mit 6 $HgCl_2$)
Hg = 67,01 %	Hg = 66,48 %

Dimethyldiaethyldipiperyltetrazon.

$C_5 H_8 (CH_3) (C_2 H_5) N — N = N — N (C_2 H_5) (CH_3) C_5 H_8$

Dieses Tetrazon wurde durch Zerlegung des Quecksilberdoppelsalzes erhalten. Dasselbe wurde in säurehaltigem Wasser gelöst und der Lösung in der Kälte Kalilauge im Überschuss langsam zugesetzt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd, während das Hydrazin frei wurde. Beim Erwärmen der Substanz schlug die Farbe des Niederschlages plötzlich um und wurde grün, zuletzt grau. Das Quecksilberoxyd wurde bis zu metallischem Quecksilber reduziert. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, wobei sich das wässrige Destillat stark trübte. Nach einigem Stehen schied sich am Boden ein weisses Pulver aus, während in der Flüssigkeit weisse Blättchen herumschwammen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, aus Alkohol umkrystallisiert und bildete kleine Täfelchen vom Schmelzpunkt 81°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,113 g Substanz gaben bei 19° und 766 mm 19,5 ccm N.

Dies entspricht einem Gehalt an N = 19,31%.

Berechnet wurde N = 20,00%.

Thionylpyperylhydrazon.

$C_5 H_{10} N — N . SO .$

In ähnlicher Weise, wie die Aldehyde und Ketone, wirkt auch Thionylchlorid oder Thionylanilin auf Hydrazin ein unter Bildung von meist krystallisierten Verbindungen.

Da die Ausbeute der dargestellten Hydrazine sehr gering war, wurde der Versuch mit gewöhnlichem Piperylhydrazin, welches leichter zu beschaffen ist, unternommen. Um auch die bisher gebräuchlichen Methoden der Reduktion von Nitrosoverbindungen vergleichsweise anzuwenden, wurde Nitrosopiperidin einmal mittelst Zinkstaub und verdünnter Essigsäure, ein

zweites Mal durch Aluminiumamalgam reduziert. Die erste Darstellungsweise ist umständlicher und liefert keine erfreulichen Resultate, während die zweite Methode schneller zum Ziele führt und den Vorteil hat, dass man mit geringen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. Das Amalgam zersetzt das Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und muss für starke Kühlung gesorgt werden, da sich sonst das Amalgam durch die grosse Erwärmung zersetzt. Der Kolben muss mit langem Rückflusskühler verbunden sein. Die Reduktion dauert ungefähr 2—3 Stunden und ist ausser am Geruch auch an dem Verschwinden der dunkelroten Farbe der Nitrosoverbindung zu erkennen.

Das Hydrazin kann gleich durch Kali abgeschieden, mit Äther aufgenommen, getrocknet und abdestilliert werden. Das so erhaltene Piperylhydrazin diente zur Darstellung der folgenden Verbindungen.

A. Michaelis[1] hat sowohl auf primäre wie sekundäre Hydrazine Thionylchlorid einwirken lassen und meistens schön krystallisierende, bisweilen auch ölige Verbindungen erhalten. Auch auf Piperidin hat derselbe[2] Thionylchlorid einwirken lassen und dabei schöne, weisse Krystalle erhalten. Auf sekundäre Hydrazine wirkt noch leichter Thionylanilin ein. Diese Verbindung ist wenig beständig und wird zweckmässig frisch dargestellt. A. Michaelis erhielt dasselbe in guter Ausbeute durch Erhitzen von salzsaurem Anilin, Benzol und Thionylchlorid. Es stellt eine rötlichbraune, ölige Flüssigkeit dar vom Siedepunkt 198—200°.

Auf Zusatz von Thionylanilin zu Piperylhydrazin war eine geringe Erwärmung der Flüssigkeit zu beobachten. Schüttelte man dieselbe mit Wasser kräftig durch, so schied sich ein rötlich gelbes Öl ab, welches jedoch nicht fest wurde. Nach einigen Stunden bildete

1) Ann. 270, 120.
2) B. 29, 1014.

ich über dem Öl eine Krystallkruste, welche sich beim Umschütteln in Wasser löste. Beim Erhitzen der Flüssigkeit löste sich schliesslich das Öl vollkommen auf.

Die Verbindung scheint gegen Wasser nicht beständig zu sein, deshalb wurde die Darstellung mit Thionylchlorid in wasserfreiem Äther versucht. 3 Moleküle Hydrazin wurden in zehnfacher Menge wasserfreiem Äther gelöst, gekühlt und tropfenweise 1 Molekül Thionylchlorid in absolutem Äther zugesetzt. Es schied sich ein weisses Salz, das salzsaure Hydrazin ab, welches abfiltriert wurde, während der Äther abdestilliert wurde. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, welches an der Luft sich alsbald trübte unter Ausscheidung einer festen Masse. In Wasser löst sich die Substanz sofort auf und es hinterbleibt beim Eindampfen eine weisse, schmierige Masse, die nur sehr schwer zur Trockne gebracht werden kann und an der Luft sofort zerfliesst. Demnach ist auch diese Verbindung von Wasser zersetzt worden. Es wurde daher die ätherische Lösung im Exsikkator sofort über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt und der Äther abgesaugt. Es hinterblieb das Öl, welches bei dieser Aufbewahrung klar blieb.

Um den Schwefelgehalt festzustellen, wurde das Öl in ein vorher gewogenes Glas mit Glasstopfen gefüllt und der Stopfen vor dem Zuschmelzen des Rohres locker aufgesetzt, um auf diese Weise der Zersetzung vorzubeugen. Das Rohr wurde im Schiessofen auf 250—280° erhitzt.

Die Bildung der Thionylverbindung geht nach folgender Gleichung vor sich.

$$3\,C_5H_{10}N-NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_5H_{10}N-NH_2 . HCl + C_5H_{10}N-N.SO .$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,222 g Substanz gaben 0,363 g $BaSO_4$ = 22,43 % S.
Berechnet wurde S = 21,91 %.

Piperylbenzolsulfazid.

$C_5 H_{10} N — NH . SO_2 C_6 H_5$

Im Anschluss an das Sulfazid des Lupetidins wurde diese Verbindung auch mit dem leichter erhältlichen Piperylhydrazin dargestellt. Beim Vermischen des Hydrazins mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung bildeten sich sofort anfangs etwas dunkel gefärbte Krystalle. Die abfiltrierte Masse wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten das Salz in derben, weissen Krystallen sich ausschied. Getrocknet im Vakuum ergaben die Krystalle den Schmelzpunkt 72—74°.

Das Salz ist in Wasser völlig unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,168 g Substanz gaben 16 ccm N bei 20° und 768 mm = 10,90% N

0,180 g Substanz ergab S = 13,94%

Berechnet wurde N = 11,66% S = 13,33%.

Piperylbenzolsulfazinbromid.

$C_5 H_{10} N — NBr SO_2 C_6 H_5 .$

In dem oben dargestellten Sulfazid ist noch ein Wasserstoffatom des Hydrazinrestes an Stickstoff gebunden. Diesen Wasserstoff versuchte ich durch Halogene zu ersetzen und ist dieser Versuch auch gelungen. Die Annahme, dass die Halogene hier substituierend wirken und zwar in dem Hydrazinrest, scheint berechtigt zu sein, da bekanntlich Halogene, die an Stickstoff angelagert sind, sehr labil sind und infolgedessen sich auch leicht wieder entfernen lassen; ferner lässt sich das Halogen durch Silbernitrat ausfällen, nachdem man vorher das Salz in alkoholischer Kalilauge gelöst hatte. In dem Filtrat hinterbleibt beim Eindampfen das ursprüngliche Sulfazid.

Die vorliegende Arbeit wurde im landwirtschaftl. technolog. Institut der Universität Breslau begonnen und im chemischen Institut der Universität Rostock beendet. Ich erachte es als eine Ehrenpflicht, den Leitern der Institute, Herren Prof. Dr. Ahrens Breslau und Prof. Dr. Michaelis Rostock an dieser Stelle nochmals meinen Dank auszusprechen für die wissenschaftliche Unterstützung, welche sie mir stets zu teil werden liessen.

Rostock, September 1904.

Der Verfasser.